BAND XVII NEUE FOLGE LIEFERUNG 1

BAND XI

Printed in Austria

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. Alber** - New York, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Blitz** - Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Basel, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. Faber**-Wien, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **F. Fuhrmann**-Graz, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Paris, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**- Prag, **J. Heyrovský**-Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **I. M. Kolthoff**-Minneapolis, **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **A. Martini** - Rosario, **J. W. Matthews** - London, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - London, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Přibram**-Prag, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff** - Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **A. Stock** - Karlsruhe, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas** - Leipzig, **J. Tillmans** - Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg** - Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Wintersteln**-Breslau, **O. Winterstelner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

S. Augusti: Metodo Sistematico per il Riconoscimento Microchimico dei Colori Minerali. II. Colori Bianchi (mit 4 Textabbildungen und 1 Tabelle) 1

P. R. Ray and M. K. Bose: Quinaldinic Acid as a Micro-reagent. I. Estimation of Zinc and its Separation from Manganese (mit 2 Tabellen) 11

P. R. Ray and J. Gupta: Quinaldinic Acid as a Micro-reagent. II. Estimation of Copper and its Separation from Cadmium, Manganese, Nickel, Cobalt etc. (mit 1 Tabelle) 14

S. Augusti: Su di una Microreazione Cromatica del Cromo (mit 2 Tabellen) 17

Vl. Stanĕk und P. Pavlas: Mikrochemische Studien über künstliche Süßstoffe. II. Dulcin. (mit 2 Tabellen) 22

F. Feigl, V. Anger und O. Frehden: Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen, VIII. (mit 2 Tabellen) 29

Nachweis von Dicarbonsäuren durch Überführung in Fluoreszeinfarbstoffe.

Nachweis von β-Ketocarbonsäuren und α-Oxydcarbonsäuren durch Überführung in fluoreszierende Umbelliferone.

Nachweis von Citronensäure durch Überführung in das fluoreszierende Ammonsalz der Citracinsäure.

M. Furter und J. L'Orange: Die quantitative Bestimmung der Komponenten eines Gemisches von Trinitrotuluol und Tetranitropenta-erythrit mit Hilfe der Mikro-Kohlenstoffanalyse (mit 3 Tabellen) 38

Ph. Groß und H. Steiner: Über eine Mikrowärmeleitfähigkeitsapparatur zur Gasanalyse (mit 2 Textabbildungen) 43

Sammelreferat

F. Pavelka und H. Molterer: Spektralanalyse (mit 19 Textabbildungen u. 3 Tafeln) 47

Bücherschau 103

Varia 106

Mit 25 Abbildungen im Text, 3 Tafeln und 13 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1935

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei, und Laboratoriums-Utensilien

BAND XVII NEUE FOLGE 1935

Printed in Austria

BAND XI

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, **H. Alber**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **A. Dadieu**-Graz, **O. Daiert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **W. Geilmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Quito, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Paris, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **C. J. van Nieuwenburg**-Delft, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pribram**-Prag, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich Sas**-Madrid, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-München, **H. Schmalfuss**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa**-Praha, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 71 Abbildungen im Text, 3 Tafeln
und 69 Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1935

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

Seite

ANGER, V., siehe FEIGL, F., V. ANGER und O. FREHDEN.

AUGUSTI, S., Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali I. Colori bianchi 1

AUGUSTI, S., Su di una microreazione cromatica del cromo 17

AUGUSTI, S., Sulla ricercha microchimica dello jodioione 113

AUGUSTI, S., Il cloridrato di p-aminofenolo come reattivo dei cationi rame e ferro (Cu^{++} ed Fe^{+++}) 118

AUGUSTI, S., Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. II. Colori azzurri e verdi 344

BENEDETTI-PICHLER, A. A., Unterricht in Mikrochemie und chemischer Mikroskopie. Ziel, Organisation und Durchführung 320

BOSE, M. K., siehe RÂY, P. R. and M. K. BOSE.

CAULFIELD, T. H., siehe GIBSON, D. F. and T. H. CAULFIELD.

DONAU, J., Mikrochemische Bestimmung von Gold und Silber in Legierungen 174

DUBSKY, J. V. und E. WAGNER, Mikronachweis des Magnesiums und Aluminiums mit Alkannin und Naphtazarin 186

DUBSKY, J. V., A. OKAČ und J. TRTILEK, Über die Wismutcharakterisierenden Atomgruppen 332

FEIGL, F., V. ANGER und O. FREHDEN, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen. VIII. Nachweis von Dicarbonsäuren durch Überführung in Fluoreszeinfarbstoffe. — Nachweis von β-Ketocarbonsäuren und α-Oxydcarbonsäuren durch Überführung in fluoreszierende Umbelliferone. — Nachweis von Citronensäure durch Überführung in das fluoreszierende Ammonsalz der Citracinsäure 29

FEIGL, F., R. ZAPPERT und S. VASQUEZ, Nachweis organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. IX. Nachweis von Essigsäure durch Bildung von Indigo. — Nachweis von Methylketonen durch Überführung in Indigofarbstoff 165

Seite

FISCHER, R., und W. PAULUS, Der mikrochemische Nachweis des Coniins und Nikotins 356
FOLLEY, S. J., A modification of the KING and ARMSTRONG Method for estimation of phosphatase. (Abstract) 263
FREHDEN, O., siehe FEIGL, F., V. ANGER und O. FREHDEN.
FRITZ, H., Der indirekte mikrochemische Nachweis von Erdalkalimetallen auf den Glühkathoden von Oxydröhren 191
FROMM, F., Die stufenphotometrische Bestimmung kleiner Pyrrolmengen . 141
FURTER, M., und J. L'ORANGE, Die quantitative Bestimmung der Komponenten eines Gemisches von Trinitrotuluol und Tetranitropenta-erythrit mit Hilfe der Mikro-Kohlenstoffanalyse 38
GIBSON, D. F., and T. H. CAULFIELD, Micro volumetric estimation of halogens and nitrogen. (Abstract) 262
GROSS, PH., und H. STEINER, Über eine Mikrowärmeleitfähigkeitsapparatur zur Gasanalyse 43
GUPTA, J., siehe RÂY, P. R., and J. GUPTA.
HAHN, F. L., Die Bestimmung von kleinsten Mengen Bromid neben sehr großen Chloridüberschüssen 222
HECHT, F., und R. REISSNER, Zur quantitativen Mikrobestimmung des Kupfers 127
HERZFELD, E., Über eine einfache Modifikation der NESSLER-Kolorimetrie zur Bestimmung von Gesamt-N, Rest-N, Polypeptid-N und Harnstoff . 155
JIRKOVSKY, R., Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Silberspuren in Galeniten, Dürerzen und Flotationskonzentraten Příbrams im Hüttenbetrieb 135
KING, E. J., and J. K. WATSON, Salts of silicomolybdic acid with organic bases: The gravimetric determination of small amounts of silica. (Abstract) 264
KORENMAN, J. M., Mikrojodatometrische Bestimmungen 361
KRUH, O., siehe KRUMHOLZ, P. und O. KRUH.
KRUMHOLZ, P., und O. KRUH, Nachweis von Kadmium als Selenid . . . 210
OKAČ, A., siehe DUBSKY, J. V., A. OKAČ und J. TRTILEK.
L'ORANGE, J., siehe FURTER, M. und J. L'ORANGE.
PAULUS, W., siehe FISCHER, R. und W. PAULUS.
PAVLAS, P., siehe STANĚK, VL. und P. PAVLAS.
RÂY, P. R., and M. K. BOSE, Quinaldinic acid as a micro-reagent. I. Estimation of zinc and its separation from manganese 11
RÂY, P. R., and J. GUPTA, Quinaldinic acid as a micro-reagent. II. Estimation of copper and its separation from cadmium, manganese, nickel, cobalt etc. 14
REISSNER, R., siehe HECHT, F. und R. REISSNER.
RUZICKA, W., Zur Bestimmung der Jodzahl nach der Schnellmethode . . 215
SCHNEIDER, H., siehe WHITMORE, W. F. and H. SCHNEIDER.

Seite

Staněk, Vl., und P. Pavlas, Mikrochemische Studien über künstliche Süßstoffe. II. Dulcin 22
Steiner, H., siehe Gross, Ph. und H. Steiner.
Storfer, E., Ein neuer Tüpfelnachweis für Ferrizyanid 170
Strafford, N., and P. F. Wyatt, The colorimetric determination of minute amounts of mercury in organic matter. (Abstract) 263
Tauber, H., Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Ascorbinsäure (C-Vitamin) 111
Trtilek, J., siehe Dubsky, J. V., A. Okač und J. Trtilek.
Vasquez, S., siehe Feigl, F., R. Zappert und S. Vasquez.
Wagner, E., siehe Dubsky, J. V., und E. Wagner.
Watson, J. A., Colorimetric methods in the micro-chemical examination of minerals (Abstract) 264
Watson, J. K., siehe King, E. J. and J. K. Watson.
Whitmore, W. F. and H. Schneider, The microscopic identification of the elements of the platinum group and gold 279
Wyatt, P. F., siehe Strafford, N. and P. F. Wyatt.
Zappert, R., siehe Feigl, F., R. Zappert und S. Vasquez.

B. SAMMELREFERATE.

Grassner, F., siehe Lucas, R. und F. Grassner.
Lucas, R., und F. Grassner, Verwendung der Katalysenreaktionen in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse 237
Molterer, H., siehe Pavelka, F. und H. Molterer.
Pavelka, F. und H. Molterer, Spektralanalyse 47

C. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS 262

D. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN . . 108, 267, 365

E. BÜCHERSCHAU 103, 270, 368

F. VARIA 106, 277, 372

Beiheft:

Literaturnachweis mikrochemischer Arbeiten.
Erscheinungen des Jahres 1934.
Erster Teil.
Nebst Nachträgen (1932, 1933).

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XVII (1935).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Alkaloide, Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden (F. Amelink) 271

Aluminium, Mikronachweis des Magnesiums und Aluminiums mit Alkannin und Naphtazarin (J. V. Dubský und E. Wagner) 186

p-Aminophenol-Chlorhydrat, Il cloridrato di p-aminofenolo come reattivo dei cationi rame e ferro [Cu^{++} ed Fe^{+++}] (S. Augusti) 118

Analyse, Qualitative, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. (F. Feigl) 272

Ascorbinsäure, Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Ascorbinsäure [C-Vitamin] (H. Tauber) 111

Bezugsquellen, Chemisch-technische, Chemisch-technische Bezugsquellen mit Adreßbuch der chemischen Industrien (H. Bodenbender) . 370

Blut, Mikrochemie des Blutes (F. Rappaport) 273

Bromid, Die Bestimmung von kleinsten Mengen Bromid neben sehr großen Chloridüberschüssen (F. L. Hahn) 222

Chemie, Handbuch der, Handbook of Chemistry (N. A. Lange) . . 275

Chemie, Allgemeine und anorganische Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie auf elementarer Grundlage (A. Smith und J. D'Ans) 369

Chemie, Anorganische, Anorganische Chemie. 5. Auflage. (F. Ephraim) 368

Chemie, Anorganische, Lehrbuch der anorganischen Chemie (E. H. Riesenfeld) 369

Chemie, Industrielle, Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau (A. Schmidt) . . . 104

Chinaldinsäure, Quinaldinic acid as a micro-reagent. I and II. (P. R. Rây und M. K. Bose, bzw. J. Gupta) 11, 14

Seite

Citronensäure, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen. VIII. (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 29
Chrom, Su di una microreazione cromatica del cromo (S. Augusti) . . 17
Coniin, Der mikrochemische Nachweis des Coniins und Nikotins (R. Fischer und W. Paulus) 356
Dicarbonsäure, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen. VIII. (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 29
Dulcin, Mikrochemische Studien über künstliche Süßstoffe. II. Dulcin (Vl. Staněk und P. Pavlas) 22
Eisen, Il cloridrato di p-aminofenolo come reattivo dei cationi rame e ferro [Cu^{++} ed Fe^{+++}] (S. Augusti) 118
Elektrochemie, (V. Gaertner) 103
Erdalkalimetalle, Der indirekte mikrochemische Nachweis von Erdalkalimetallen auf den Glühkathoden von Oxydröhren (H. Fritz) 191
Essigsäure, Nachweis von organischen Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. IX. (F. Feigl, R. Zappert und S. Vasquez) . . 165
Ferrizyanid, Ein neuer Tüpfelnachweis für Ferrizyanid (E. Storfer) 170
Gold, Mikrochemische Bestimmung von Gold und Silber in Legierungen (J. Donau) 174
Gold, The microscopic identification of the elements of the platinum group and gold (W. F. Whitmore and H. Schneider) 279
Grenzflächenkatalyse. (M. Kröger) 270
Harnstoff, Über eine einfache Modifikation der Nessler-Kolorimetrie zur Bestimmung von Gesamt-N, Rest-N, Polypeptid-N und Harnstoff (E. Herzfeld) 155
Indigo, Nachweis von organischen Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen IX (F. Feigl, R. Zappert und S. Vasquez) . . . 165
Jod-Ilon, Sulla ricercha microchimica dello jodioione (S. Augusti) . . 113
Jodzahl, Zur Bestimmung der Jodzahl nach der Schnellmethode (W. Ruzicka) 215
Kadmium, Nachweis von Kadmium als Selenid (P. Krumholz und O. Kruh) 210
Katalysenreaktionen, Verwendung der Katalysenreaktionen in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse. Sammelreferat. (R. Lucas und F. Grassner) 237
β-Ketocarbonsäure, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen VIII (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 29
Kieselerde, Salts of silicomolybdic acid with organic bases: The gravimetric determination of small amounts of silica (E. J. King and J. K. Watson) 264

Seite

Kupfer, Quinaldinic acid as a micro-reagent. II. Estimation of copper and its separation from cadmium, manganese, nickel, cobalt etc. (P. R. Rây and J. Gupta) 14

Kupfer, Il cloridrato di p-aminofenolo come reattivo dei cationi rame e ferro [Cu^{++} ed Fe^{+++}] (S. Augusti) 118

Kupfer, Zur quantitativen Mikrobestimmung des Kupfers (F. Hecht und R. Reissner) 127

Leitfähigkeitstitration und Leitfähigkeitsmessung. (G. Jander und O. Pfundt) 270

Magnesium, Mikronachweis des Magnesiums und Aluminiums mit Alkannin und Naphtazarin (J. V. Dubsky und E. Wagner) 186

Maßanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und elektro-chemischen Titrierverfahren (G. Jander und K. F. Jahr) 371

Metalle, Schwere, Bibliography of the more important heavy metals occurring in food and biological material 272

Methylketon, Nachweis organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen IX (F. Feigl, R. Zappert und S. Vasquez) . . . 165

Mikrogasanalyse, Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung (H. Schwarz) 275

Mikrojodatometrische Bestimmungen (J. M. Korenman) 361

Mikrowärmeleitfähigkeitsapparatur, Über eine Mikrowärmeleitfähigkeitsapparatur zur Gasanalyse (Ph. Gross und H. Steiner) 43

Minerale, Colorimetric methods in the micro-chemical examination of minerals (J. A. Watson) 264

Mineralfarben, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. I. Colori bianchi (S. Augusti) 1

Mineralfarben, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali II. Colori azzurri e verdi (S. Augusti) 344

Nikotin, Der mikrochemische Nachweis des Coniins und Nikotins (R. Fischer u. W. Paulus) 356

α-Oxydcarbonsäure, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen VIII (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 29

Phosphatase, A modification of the KING and ARMSTRONG Method for estimation of phosphatase (S. J. Folley) 263

Platin-Gruppe, The microscopic identification of the elements of the platinum group and gold (W. F. Whitmore and H. Schneider) . 279

Pyrrol, Die stufenphotometrische Bestimmung kleiner Pyrrolmengen (F. Fromm) 141

Quecksilber, The colorimetric determination of minute amounts of mercury in organic matter (N. Strafford and D. F. Wyatt) 263

Schwefel, Micro volumetric estimation of sulphur in presence of halogens and nitrogen (D. J. Gibson and T. H. Caulfield) 262

Seite

Silber, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Silberspuren in Galeniten, Dürerzen und Flotationskonzentraten Příbrams im Hüttenbetrieb (R. Jirkovsky) 135
Silber, Mikrochemische Bestimmung von Gold und Silber in Legierungen (J. Donau) 174
Spektralanalyse. Sammelreferat (F. Pavelka und H. Molterer) . . 47
Stickstoff, Über eine einfache Modifikation der NESSLER-Kolorimetrie zur Bestimmung von Gesamt-N, Rest-N, Polypeptid-N und Harnstoff (E. Herzfeld) 155
Sulfit, Mikrojodatometrische Bestimmungen (J. M. Korenman) . . . 361
Tetranitropenta-erythrit, Die quantitative Bestimmung der Komponenten eines Gemisches von Trinitrotuluol und Tetranitropenta-erythrit mit Hilfe von Mikro-Kohlenstoffanalyse (M. Furter u. J. L'Orange) . 38
Trinitrotuluol. Die quantitative Bestimmung der Komponenten eines Gemisches von Trinitrotuluol und Tetranitropenta-erythrit mit Hilfe der Mikro-Kohlenstoffanalyse (M. Furter und J. L'Orange) . . . 38
Unterricht in Mikrochemie und chemischer Mikroskopie (A. A. Benedetti-Pichler) 320
C-Vitamin, Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Ascorbinsäure [C-Vitamin] (H. Tauber) 111
Wasser, Das schwere Wasser (H. Mark) 103
Wegscheider, Rudolf † 106
Wismut, Über die Wismutcharakterisierenden Atomgruppen (J. V. Dubský, A. Okáč und J. Trtilek) 332
Zink, Quinaldinic acid as a micro-reagent. I. Estimation of zinc and its separation from manganese (P. R. Rây and M. K. Bose) 11
Zinnchlorür, Mikrojodatometrische Bestimmungen (J. M. Korenman) . 361

ORIGINALABHANDLUNGEN.

METODO SISTEMATICO PER IL RICONOSCIMENTO MICROCHIMICO DEI COLORI MINERALI.

I. COLORI BIANCHI.

Di

SELIM AUGUSTI.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale, Salerno.

(Eingelangt am 31. August 1934.)

Per il riconoscimento dei colori minerali esistono molti metodi analitici, sia generali che sistematici[1].

Ma in questi ultimi anni ha assunto grande importanza l'applicazione di reazioni microchimiche[2] al riconoscimento dei colori minerali, specie per l'esame chimico di opere d'arte (quadri, decora-

[1] Generalmente seguito il metodo sistematico riportato da Villavecchia, Trattato di Chimica Analitica Applicata, HOEPLI, Milano 1921, vol. I, pag. 282 e seguenti.

[2] Per le generalità sui metodi microchimici, sia microscopici che alla tocca, si può utilmente consultare: BEHRENS-KLEY, Mikrochemische Analyse, Leopold Voss, Leipzig, 1921; F. FEIGL, Qualit. Analyse mit Hilfe v. Tüpfelreaktionen, A. V. G. Leipzig, 1932; G. GUTZEIT, Helv. Chim. Acta XII, XVI; G. GUTZEIT et P. WENGER, Manuel de Chimie Analytique Qualitative Minérale, Georg & Co., Genève, 1933; P. FALCIOLA, L'Industria Chimica, Torino N. 10, 11, 12 (1931) e N. I (1932); C. J. VAN NIEUWENBURG, Systematical Qualitative Analysis by means of Modern Drop Reactions, Mikrochemie IX, 1931; ed i lavori di FEIGL, MALITZKI, TANANAEFF, HELLER e KRUMHOLZ, TOUGARINOFF, MARTINI ed altri, pubblicati su Mikrochemie, Ztschr. analyt. Chem., Ztschr. anorgan. Chem., Chem.-Ztg., Österreich. Chem.-Ztg., Kolloid-Ztschr. ecc.

zioni murali, ecc.), in cui il materiale disponibile per l'analisi è, per ovvie ragioni, molto esiguo[3].

In questa nota riporto un metodo sistematico, da me studiato, e che propongo per il riconoscimento microchimico dei colori minerali[4].

I. Colori Bianchi.

Una piccolissima porzione di colore si tratta, in vetrino da orologio, con una o due gocce di acido nitrico diluito (eventualmente scaldando). Si osserva:

I. Il colore è solubile in acido nitrico, con effervescenza.

In tal caso il colore in esame è Biacca o Creta.

Per la differenziazione si tratta una piccolissima quantità di colore con tartrato ammonico, osservando:

A. Il colore si discioglie nel tartrato ammonico.

Il colore in esame è *Biacca* (carbonato basico di piombo), il che si conferma con i seguenti saggi:

---

[3] L'evoluzione dei metodi chimici proposti per l'esame dei colori delle opere d'arte può essere seguita attraverso le seguenti pubblicazioni: TH. VON FRIMMEL, Gemäldekunde (1902) e Blätter und Skizzen für Gemäldekunde; PETTENKOFER, Über Ölfarbe und das Regenerationsverfahren, 2. Auflage; GASPARETZ, Die Mikroskopie im Dienste der Kunstwissenschaft, München, 1909; WI. OSTWALD, Malerbriefe, Leipzig 1907, Münchener Kunsttechnische Bl. III, 41, 45, 1907; Ikonoskopische Studien, ebenda VI, 29, 1910; E. VON RAEHLMANN, Über die Farbstoffe der Malerei, Leipzig 1914; G. VAN DER SLEEN, Quelques recherches à propos du nettoyage des tableaux de Frans Hals à Harlem, Harlem 1922; A. P. LAURIE, Greek and Roman Painting, Cambridge 1910, The Painters Methods and Materials, London 1926, Analyst, N. 689, p. 468, 1933; A. EIBNER, Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei, München 1928, Mouseion, 13/14, Paris 1931; A. M. DE WILD, The Scientific Examination of Pictures, London 1929; P. GERACI, Mouseion, 19, Paris 1932; ecc. ecc.

[4] I metodi microchimici da me proposti sono stati prescelti fra quelli che presentano la maggiore semplicità, sia per quanto riguarda la tecnica della reazione che per l'impiego di reattivi di facile preparazione e conservazione (preferendo per tale ragione, quando è possibile, l'impiego di reattivi inorganici).

a) una goccia del soluto nitrico si porta a secco, su vetrino portaoggetti, a lieve calore (a bagnomaria o su microlampada). Il residuo si riprende con una goccia di acido acetico e vi si aggiunge un granellino di acetato di rame ed una goccia di soluzione di nitrito potassico. Si lascia in riposo per qualche minuto, si copre con vetrino coprioggetti e si osserva al microscopio: cristallini bruno-scuri, quasi neri (fig. 1) indicano presenza di piombo (catione Pb^{++})[5];

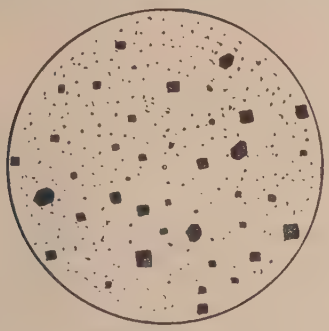


Fig. 1.
Nitrito Triplo di Potassio, Rame e Piombo.

b) il riconoscimento del catione Pb^{++} può anche eseguirsi alla tocca trattando una goccia del soluto nitrico, su piastrina di porcellana, con una goccia di soluzione di ioduro potassico e successivamente con una goccia di soluzione di cloruro stannoso: precipitato rosso-arancio, solubile in tiocianato potassico[6];

c) una piccolissima porzione di colore viene addizionata, in un microcrogiolo, di un cristallino di acido cromico e trattata con qualche goccia di acido acetico, a caldo: una goccia di acqua di

[5] Si forma un nitrito triplo di potassio, rame e piombo $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Cfr. F. E. C. Scheffer, L'examen chimique des tableaux, Mouseion, 13/14, Paris 1931; G. Natta e A. Ferrari, Corso di Chimica Analitica, Editrice Politecnica, Milano 1932, vol. I, pag. 110.

[6] Tananaeff, l. c.; Gutzeit, l. c.; Feigl, l. c.; Falciola, l. c.

barite (di fresco preparata), tenuta con una bacchetta di vetro all'orlo del crogiolo, si intorbida per la presenza dell'anione carbonico (CO_3−−)[7].

B. Il colore non si discioglie nel tartrato ammonico.

Il colore in esame è *Creta* (carbonato di calcio), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) una goccia del soluto nitrico si porta a secco, su vetrino portaoggetti, a lieve calore. Si riprende il residuo con una goccia

Fig. 2.
Solfato di Calcio.

di acido acetico e si aggiunge una goccia di soluzione di solfato di sodio al 0,1%: cristalli di solfato di calcio, in aghi sottili, riuniti spesso a ciuffi, e tavole geminate a coda di rondine (fig. 2) indicano la presenza del calcio (catione Ca^{++})[8];

b) il riconoscimento del catione Ca^{++} può anche eseguirsi alla tocca[9] evaporando a secco, in vetrino da orologio, una goccia del

---

[7] Gutzeit, l. c.; Falciola, l. c. La ricerca dell'anione CO_3^{--} non è indispensabile, quando, si è osservata l'effervescenza e si è confermata la presenza del catione.

[8] G. Natta e A. Ferrari, l. c.

[9] Questa ricerca può eseguirsi solo dopo aver esclusa la presenza del piombo e di altri metalli pesanti.

soluto nitrico, riprendendo il residuo con una goccia di acido acetico, aggiungendo qualche goccia di una soluzione concentrata di ferrocianuro di ammonio[10] ed una goccia di alcool. Agitando, si osserva (su fondo nero) un intorbidamento o precipitato bianco di ferrocianuro di calcio[11];

c) il riconoscimento dell'anione CO_3^{--} può eseguirsi come indicato precedentemente per la biacca.

II. Il colore è solubile in acido nitrico, senza effervescenza.

In tal caso il colore in esame è bianco di zinco o gesso.

A. Il colore si discioglie facilmente in acido nitrico, a freddo.

Il colore in esame è *bianco di zinco* (ossido di zinco), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) una goccia del soluto nitrico viene portata a secco, a lieve calore, in vetrino portaoggetti. Il residuo viene ripreso con una goccia di acido acetico e trattato con una goccia di solfocianato di ammonio e mercurio[12]. Si lascia in riposo qualche minuto, si copre con vetrino coprioggetti e si osserva al microscopio: cristalli aghiformi, rombici, diramati in arborescenze caratteristiche (fig. 3) indicano presenza di zinco (catione Zn^{++})[13];

b) il riconoscimento del catione Zn^{++} può anche eseguirsi alla

---

[10] Il ferrocianuro di ammonio si prepara nel modo seguente: gr. 14 di ferrocianuro potassico purissimo vengono disciolti in 100 cc. di acqua. Si precipita, raffreddando con ghiaccio, l'acido ferrocianidrico libero, in cristalli bianchi, per mezzo dell'acido cloridrico concentrato. Si filtra a pompa, si lava con un po' di alcool poi di etere, si discioglie in alcool e si fa gorgogliare nella soluzione, raffreddata a 0° C., ammoniaca gassosa secca. Il ferrocianuro di ammonio precipita in cristalli bianchi, che si lavano con alcool ed etere, raffreddati in ghiaccio. Si conserva in flacconi di vetro colorato, chiusi con tappo a smeriglio. cfr. Feigl, l. c.; Gutzeit, l. c.

[11] Gutzeit, l. c.; Feigl, l. c.; Falciola, l. c.

[12] Il solfocianato di ammonio e mercurio, o mercurisolfocianato ammonico $(NH_4')_2[Hg(SCN)_4]$, si prepara sciogliendo gr. 30 di cloruro mercurico e gr. 33 di solfocianato ammonico in cc. 50 di acqua. Cfr. S. Augusti, Gazz. chim. Ital. LXIV, I, 33 (1934).

[13] F. E. C. Scheffer, l. c.; G. Natta e A. Ferrari, l. c.

tocca, evaporando, a lieve calore, una goccia del soluto nitrico, in vetrino da orologio; riprendendo il residuo con una goccia di acido acetico ed aggiungendo un cristallino di solfato di rame (od una goccia di una soluzione molto diluita di solfato di rame) ed una goccia di solfocianato mercurico-ammonico[12]: precipitato violetto[14].

B. Il colore si discioglie in acido nitrico, a caldo.

Il colore in esame è *gesso* (solfato di calcio), il che si conferma con i seguenti saggi:

Fig. 3.
Solfocianato di Zinco e Mercurio.

a) il riconoscimento del catione Ca^{++} può eseguirsi come indicato precedentemente per la creta;

b) una goccia del soluto nitrico viene evaporata a secco, in vetrino da orologio. Il residuo, riscaldato con una goccia di acetato mercurico, produce un netto ingiallimento, per la presenza dell' anione solforico (SO_4--)[15].

---

[14] P. Falciola, Trattato di Chimica Analitica Qualitativa, Istituto Editoriale Scientifico, Milano 1929, vol. I, pag. 424. In assenza di solfato di rame si forma un precipitato bianco (ibidem).

[15] Feigl, l. c.; Gutzeit, l. c.; Falciola, l. c.

III. Il colore è parzialmente solubile in acido nitrico (con svolgimento di acido solfidrico).

In tal caso il colore in esame è *litopone* (miscuglio di solfato di bario e solfuro di zinco), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) nella parte solubile (solfuro di zinco) si può riconoscere la presenza del catione Zn^{++}, come indicato precedentemente per il bianco di zinco;

b) nella parte insolubile (solfato di bario) si può riconoscere la presenza del catione Ba^{++} e dell' anione SO_4^{--}, come sarà indicato oltre per il bianco di barite;

c) per riconoscere la presenza dell'anione solfidrico (S^{--}) si porta una piccolissima quantità di colore in un vetrino portaoggetti munito di una cavità centrale, si aggiunge una goccia di acido cloridrico diluito e si ricopre rapidamente con altro vetrino portaoggetti cavo, nella cui cavità sia stata precedentemente evaporata una goccia di soluzione di acetato di piombo: annerimento.

IV. Il colore è insolubile in acido nitrico.

In tal caso il colore in esame è bianco di Mühlhausen o bianco di barite.

Per la differenziazione si tratta una piccolissima quantità di colore con acetato ammonico, si riscalda e si osserva:

A. Il colore si discioglie in acetato ammonico.

Il colore in esame è bianco di *Mühlhausen* (solfato di piombo), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) il riconoscimento del catione Pb^{++} può eseguirsi, come indicato precedentemente per la biacca, su di una goccia della soluzione in acetato ammonico;

b) il riconoscimento dell'anione SO_4^{--} può eseguirsi come indicato precedentemente per il solfato di calcio.

B. Il colore non si discioglie in acetato ammonico.

Il colore in esame è *bianco di barite* (solfato di bario), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) il residuo insolubile in acido nitrico (o quello insolubile in acetato ammonico) viene disciolto, a caldo, in acido solforico concentrato. Dopo raffreddamento, si porta una goccia della soluzione solforica su di un vetrino portaoggetti e vi si aggiunge una goccia di acqua. Dopo qualche minuto di riposo, si copre con vetrino coprioggetti e si osserva al microscopio: cristalli di solfato di bario, in forma di aghi incrociati quasi ortogonalmente o di tavole

Fig. 4.
Solfato di Bario.

rettangolari con contorno seghettato (fig. 4) indicano la presenza del bario (catione Ba^{++})[16];

b) il riconoscimento del catione Ba^{++} può anche eseguirsi alla tocca nel modo seguente: il residuo insolubile od un'altra piccola porzione di colore viene fatto bollire lungamente con qualche goccia di soluzione di carbonato sodico, rimpiazzando la soda, a goccia a goccia, man mano che procede l'evaporazione. Si porta quindi a secco e si riprende con qualche goccia di acido acetico (se

[16] I cristalli di solfato di bario sono molto piccoli, per cui l'esame microscopico deve essere eseguito a forte ingrandimento.

vi è residuo si filtra). Una goccia della soluzione acetica viene portata su carta da filtro e toccata con una goccia di soluzione acquosa al 5% di rodizonato di sodio[17]: macchia bruna o rosso-bruna, che vira al rosso vivo se umettata con una goccia di acido cloridrico diluito[18];

c) il riconoscimento dell'anione SO_4^{--} può eseguirsi come indicato precedentemente per il solfato di calcio.

Il procedimento pratico sopra riportato può essere riassunto nella seguente tabella:

Tabella I, Colori Bianchi

<table>
<tr><td colspan="5">Una piccolissima porzione di colore con acido nitrico diluito:</td></tr>
<tr><td colspan="2">Solubile con effervescenza</td><td colspan="2">Solubile senza effervescenza</td><td>Parzialmente solubile</td><td colspan="2">Insolubile</td></tr>
<tr><td colspan="2">Un'altra piccola porzione di colore con tartrato ammonico:</td><td>Solubile facilm. a freddo:
Bianco di Zinco
Zn^{++} con mercurisolfocianato ammonico (micr.); con solfato di rame e mercurisolfocianato ammonico (tocca)</td><td>Solubile a caldo:
Gesso
Ca^{++} come creta;
SO_4^{--} riscaldamento con acetato mercurico.</td><td>(con svolgimento di acido solfidrico):
Litopone
Zn^{++} come bianco di zinco;
Ba^{++} come bianco di barite;
SO_4^{--} come gesso;
S^{--} con acido cloridrico e acetato di piombo.</td><td colspan="2">Un'altra piccola porzione di colore con acetato ammonico, a caldo:</td></tr>
<tr><td>Solubile:
Biacca
Pb^{++} con acetato di rame e nitrito potassico (microsc.); con ioduro potassico e cloruro stannoso (tocca)
CO_3^{--} con acido cloridrico, in presenza di acido cromico, ed acqua di barite.</td><td>Insolubile:
Creta
Ca^{++} con solfato sodico (micr.); con ferrocianuro di ammonio (tocca);
CO_3^{--} come biacca</td><td colspan="3"></td><td>Solubile:
Bianco di Mühlhausen
Pb^{++} come biacca;
SO_4^{--} come gesso.</td><td>Insolubile:
Bianco di Barite
Ba^{++} cristalli di $BaSO_4$ (micr.); rodizonato sodico (tocca);
SO_4^{--} come gesso.</td></tr>
</table>

Sommario.

L' A. propone un metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali, specialmente utile per i casi in

[17] La preparazione di questo reattivo è piuttosto difficile e dà scarso rendimento. Una descrizione dettagliata di tale preparazione è riportata da GUTZEIT Helv. chim. Acta XII, pag. 725 (1929).

[18] FEIGL, Koll. Z. XXXV, 345 (1924); GUTZEIT, l. c.; FALCIOLA, l. c.

cui si disponga di piccole quantità di sostanza (esame di quadri, decorazioni murali, ecc.). Il metodo è basato su reazioni microscopiche e reazioni alla tocca, prescelte fra le più semplici e specifiche. In questa prima nota vengono esposti i metodi consigliati per il riconoscimento dei colori bianchi.

Zusammenfassung.

Systematische Methode zur mikrochemischen Erkennung der Mineralfarben.

I. Weiße Farben.

Die Unterscheidung von Mineralfarben erfolgt durch das verschiedene Verhalten der Proben gegenüber verdünnter Salpetersäure und mit Hilfe der üblichen mikrochemischen Reaktionen (mit dem Mikroskop oder durch Tüpfeln) auf Pb, Ca etc. Folgende Farben werden berücksichtigt: Bleiweiß, Kreide, Zinkweiß, Gips, Litopone, Mühlhausenerweiß ($PbSO_4$) und Barytweiß.

Quinaldinic Acid as a Micro-reagent.

I. Estimation of Zinc and its Separation from Manganese.

By

Priyada ranjan Rây and Mukul Kumar Bose.

Chemical Laboratory, University College of Science, Calcutta (India).

(Eingelangt am 3. September 1934.)

Estimation of zinc in the presence of manganese, magnesium, alkaline earths, phosphoric and arsenic acids as quinaldinate by macro-method has recently been described by us (Rây and Bose, Ztschr. analyt. Chem. **95**, 400, 1934). The crystalline character of the precipitate, low percentage-content of zinc (15,29%) in the compound, and the accuracy of the results obtained by the macro-method, suggested a micro-adaptation of the same. A description of the micro-method together with the results of a number of estimations is given in this paper.

The precipitation of zinc was carried out in a micro-beaker, and the filtration and washing were effected by means of Emich's asbestos packed filter-stick. The beaker and the filter-stick containing the precipitate were dried in the Benedetti-Pichler's drying apparatus in a current of air. Weighings were made in a Kuhlmann's balance.

Procedure: In the micro-estimation almost the same procedure was followed as was described for the macro-method (loc. cit.). About 0,6 to 7 mg. of potassium zinc sulphate $K_2SO_4 . ZnSO_4 . 6\,H_2O$ (twice recrystallized), corresponding to 0,086 to 1 mg. of metallic zinc, were weighed into a micro-beaker and dissolved in about 1 to 1,5 cc. of water. The solution was acidified with one or two small drops (0,02 to 0,04 cc.) of glacial acetic acid and then heated for a minute in its stand on the boiling water-bath. The zinc was precipitated from the hot

solution as quinaldinate by adding, drop by drop, a solution of sodium quinaldinate (equivalent to 1 gm. of quinaldinic acid per 100 cc.), frequently rotating the beaker during the addition of the reagent. 0,2 to 0,25 cc. of the reagent, in excess of the theoretically required quantity (0,2 to 1 cc.), was added in each case. The beaker was again heated for a minute on the water-bath. The precipitate was allowed to settle and collect at one side of the beaker. The supernatant solution was then drawn off through the asbestos-mat filter-stick, and the precipitate sucked as dry as possible. It was washed five to six times with 0,5 to 1 cc. of hot water. The beaker with the precipitate and the filter-stick was first heated by placing for a minute or two on the boiling water-bath to remove all adhering water, and then finally dried for 10 minutes in a current of air at 125° C. in the BENEDETTI-PICHLER's drying apparatus. The beaker with the precipitate and the filter-stick was then weighed in the micro-balance after taking the usual precautions of wiping with moist flannel and dry chamois respectively, as prescribed for micro-methods.

The following table gives some of the results of analysis:

$K_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$ mg.	Glacial acetic acid	Reagent	Zn-quinaldinate mg.	Zn-found mg.	Zn-calc mg.
4,9350	0,04 cc.	0,7 cc.	4,7680	0,7298	0,7271
2,5000	0,02 cc.	0,5 cc.	2,3970	0,3665	0,3684
3,0842	0,04 cc.	0,7 cc.	2,9801	0,4556	0,4546
7,2493	0,04 cc.	1 cc.	6,9886	1,0690	1,0690
2,0660	0,02 cc.	0,45 cc.	1,9920	0,3046	0,3046
3,5747	0,04 cc.	0,65 cc.	3,4217	0,5232	0,5270
4,2720	0,02 cc.	0,65 cc.	4,1370	0,6311	0,6296
0,8460	0,02 cc.	0,20 cc.	0,8160	0,1248	0,1247
0,8740	0,02 cc.	0,20 cc.	0,8410	0,1286	0,1288
0,5826	0,02 cc.	0,10 cc.	0,5596	0,0856	0,0859
$ZnSO_4 . 7H_2O$ mg.					
1,7800	0,04 cc.	0,60 cc.	2,6660	0,4077	0,4051
2,4860	0,04 cc.	0,70 cc.	3,6980	0,5654	0,5644

Estimation of Zinc in Presence of Manganese, Magnesium, Alkaline Earths and Phosphoric Acid.

Procedure: The same procedure was followed as already described above; but the amount of acetic acid added to the solu-

tion under analysis varied from 0,05 to 0,1 cc., depending on the amount of the foreign element present, and the precipitate of zinc quinaldinate was first washed three times with 0,5 to 1 cc. of a hot wash-liquid in each case, containing 2,5 cc. of glacial acetic acid and 5 cc. of the reagent - sodium quinaldinate solution (equivalent to 1 gm. of quinaldinic acid per 100 cc. of the reagent solution) for every 100 cc. of the liquid; afterwards the precipitate was washed again three times with hot water to remove the wash-liquid. In presence of magnesium and alkaline earths the amount of the glacial acetic acid added to the zinc salt solution can be somewhat reduced with advantage.

In the following table results of some analysis in the presence of manganese have been given. Manganese was added in the form of manganese sulphate solution.

$ZnSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$ mg.	Mn added mg.	Glacial acetic acid	Reagent	Zn-quinaldinate mg.	Zn-found mg.	Zn-calc. mg.
4,6650	0,75	0,05 cc.	0,65 cc.	4,5280	0,6877	0,6923
1,3560	1,50	0,10 cc.	0,30 cc.	1,3190	0,2017	0,1999
4,1330	1,50	0,15 cc.	0,80 cc.	3,9640	0,6060	0,6092
4,4990	1,50	0,10 cc.	0,60 cc.	4,3790	0,6695	0,6631
3,6160	1,50	0,10 cc.	0,60 cc.	3,4600	0,5290	0,5330
4,9950	1,50	0,10 cc.	0,70 cc.	4,8650	0,7437	0,7362
4,3040	1,50	0,10 cc.	0,65 cc.	4,1150	0,6291	0,6345
3,3100	1,50	0,10 cc.	0,55 cc.	3,1720	0,4851	0,4878
4,6480	2,50	0,10 cc.	0,65 cc.	4,5090	0,6895	0,6850

Following the macro-method of RÀY and MAZUMDAR (unpublished) zinc has also been estimated micro-chemically as quinaldinate in the presence of iron, aluminium, beryllium, titanium and uranium, the precipitation of latter metals being prevented by the addition of alkaline tartrate solution. The results will be communicated in a subsequent paper.

Quinaldinic Acid as a Micro-reagent.

II. Estimation of Copper and its Separation from Cadmium, Manganese, Nickel, Cobalt etc.

By

Priyada ranjan Rây and Jagannath Gupta.

Chemical Laboratory, University College of Science, Calcutta (India).

(Eingelangt am 3. September 1934.)

Attempts to determine traces of copper in many residues, plant products or in preserved foodstuffs, have given impetus to the development of micro-methods for its estimation; and, at present, several methods are known. Of these, however, the electrolytic method of Pregl is the best, giving accurate and reliable results as far as the individual estimation of copper is concerned.

Quinaldinic acid (Ray and Bose, Ztschr. analyt. Chem. **95**, 400, 1933), which precipitates copper from hot acid solutions as a heavy, crystalline, green precipitate, absolutely insoluble in hot water, has now been employed with great success for the micro-estimation of copper and its separation from various elements. The precipitation is carried out in a hot solution containing free sulphuric acid with 1—2% solution of quinaldinic acid, added dropwise. The precipitate is filtered through an asbestos-packed filter-stick, washed with hot water, dried at 125° C. and weighed as such. The precipitate contains 14,96% of copper. The method separates copper from cadmium, lead, manganese, nickel and cobalt, as well as from phosphoric, arsenious and arsenic acids (Rây and Bose, loc. cit.).

Procedure: The micro-beaker and the filter-stick, dried at 125° C., was weighed as usual in a Kuhlmann's microbalance. A tiny crystal of copper sulphate was then introduced into it and the beaker with the stick weighed again. The crystal was dissolved in 1—2 cc. of water and the solution was acidified with one drop (0,025 cc.) of 0,5—0,7 N H_2SO_4 (preferably 0,7 N). The

beaker was then warmed on the water-bath, and to the hot solution the reagent (1% solution of recrystallized quinaldinic acid) was added, one drop at a time in the beginning, gently rotating the beaker by the hand after the addition of each drop of the reagent, and not adding the second drop till the crystals of copper quinaldinate settled to the bottom. When the precipitation was complete, four drops (about 0,1 cc.) of the reagent were added in excess, this amount being independent of the amount of copper present. The precipitate was allowed to settle for five to ten minutes by keeping the micro-beaker in its stand on the water-bath. The supernatant liquid was then drawn off through the filter-stick, and the precipitate washed six times by decantation with hot water keeping the beaker on the water-bath all the time. Care should, however, be taken that no precipitate enters the filter-stick before the washing is complete, as the fine precipitate often chokes the filter, delaying filtration. Finally, the contents of the beaker were sucked dry through the filter-stick, and the beaker with the filter-stick was then dried at 125° C. for 10—12 minutes in a slow current of hot air in the BENEDETTI-PICHLER's drying apparatus. The beaker with the filter-stick was afterwards weighed in a microbalance with usual precautions. Copper content is 14,96%. KAHLBAUM's "Pro Analysi" $CuSO_4 . 5 H_2O$ was employed for the analysis.

Results:

$CuSO_4 . 5 H_2O$ mg.	Cu-quinaldinate mg.	Cu-present mg.	Cu-found mg.	Error (percent)
1,0020	1,7130	0,2554	0,2563	+0,35%
1,4480	2,4570	0,3689	0,3674	—0,40%
1,4110	2,4010	0,3596	0,3591	—0,10%
3,1910	5,4700	0,8130	0,8183	+0,70%
0,4565	0,7710	0,1163	0,1153	—0,90%
2,7260	4,6200	0,6945	0,6910	—0,50%
0,6440	1,1050	0,1641	0,1653	+0,75%
0,4190	0,7170	0,1068	0,1073	+0,50%
2,0570	3,4950	0,5242	0,5228	—0,30%
2,3880	4,0540	0,6085	0,6064	—0,35%
4,1790	7,1630	1,0640	1,0720	+0,80%
0,4007	0,6777	0,1021	0,1014	—0,70%
3,6050	6,0890	0,9185	0,9107	—0,9(%
0,5970	1,0190	0,1522	0,1524	+0,10%

The amount of copper taken varied from 0,1 to 1 mg. approximately. Amounts larger than this are unsuitable for estimation, as the precipitate formed is too large and the filtration becomes difficult.

This method of estimating copper separates it from Cd, Pb, Mn, Ni, Co and from phosphoric, arsenious and arsenic acids, if the washing is carried out as described under the macro-method (Cf. RÂY and BOSE, loc. cit.).

Su di una Microreazione Cromatica del Cromo.

Di

Selim Augusti.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale, Salerno.

(Eingelangt am 5. Oktober 1934.)

Come ho descritto in una mia precedente nota[1], ho utilizzato la reazione che avviene tra stricnina, biossido di manganese ed acido solforico per la ricerca microchimica del catione manganoso Mn^{++}, mediante prova alla tocca.

Poiché la stricnina presenta la medesima reazione (colorazione azzurro-violetta, che vira al rosso) con bicromato potassico ed acido solforico concentrato, ho pensato di utilizzare questa seconda reazione per il riconoscimento microchimico dell'anione cromico CrO_4^{--} e del catione cromo Cr^{+++}, mediante prova alla tocca.

Come ho già indicato nella mia precedente nota, il catione Cr^{+++} non dà reazione con la soluzione solforica di stricnina[2], mentre la reazione ha luogo per gli anioni CrO_4^{--} e $Cr_2O_7^{--}$. Quindi, mentre per questi anioni la reazione può essere applicata direttamente, invece per il riconoscimento del cromoione Cr^{+++} occorre che questo venga prima ossidato ad anione cromico CrO_4^{--}.

Riconoscimento degli anioni CrO_4^{--} e $Cr_2O_7^{--}$.

La tecnica che io propongo per tale riconoscimento è la seguente:

„*una goccia del soluto cromico viene portata a secco, a lieve calore, in vetrino da orologio. Dopo raffreddamento si aggiunge*

[1] S. Augusti, Su di una microreazione cromatica del catione manganese, Annali di Chimica Applicata XXIV, 535 (1934).

[2] Nel corso del mio studio ho potuto constatare che il reattivo migliore è costituito da una soluzione all' 1% di stricnina nell'acido solforico concentrato a 66° Bé.

al residuo una goccia di soluzione solforica di stricnina: colorazione violetta, che vira al rosso."

Se la sostanza in esame è allo stato solido, si esegue direttamente la reazione su di una piccolissima quantità di sostanza, in vetrino da orologio o su piastrina di porcellana.

Per determinare la sensibilità della reazione ho preparato delle soluzioni N, N/10, N/100, N/1000, N/2000 di cromato potassico ed ho eseguito la reazione, nel modo dianzi indicato, su di una goccia del soluto cromico, prelevata mediante una pipetta che dà 30 gocce per 1 cc. (1 goccia = 1/30 di cc. = 0,033 cc.). I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	cc.	Titolo sol. K_2CrO_4	Reazione	Quantità CrO_4^{--} gr.
1	0,033	N	colorazione violetta intensissima, poi rosso-bruna intensa	0,00193
1	0,033	N/10	id.	0,000193
1	0,033	N/100	colorazione violetta intensa, poi subito rosso-violetta	0,0000193
1	0,033	N/1000	colorazione lieve rosso-violetta, netta	0,00000193
1	0,033	N/2000	colorazione lievissima rosso-violetta	0,000000965 (limite)

da cui si rileva che la sensibilità-limite per l'anione CrO_4 è di γ 0,9.

Riconoscimento del catione Cr^{+++}.

La tecnica da me consigliata per il riconoscimento del cromoione Cr^{+++} è la seguente:

„*una goccia del soluto contenente il sale cromico viene precipitata, in vetrino da orologio, con una o due gocce di idrossido di ammonio*[3]. *Si porta a secco, a lieve calore, su microlampada od a bagno-maria, e si aggiunge al residuo una goccia di soluzione di acqua ossigenata*[4]. *Si porta nuovamente a secco*[5].

---

[3] $Cr^{+++} + 3\,OH^{-} \longrightarrow Cr(OH)_3$.

[4] Si può adoperare l'acqua ossigenata del commercio a 10—12 volumi di ossigeno.

[5] $Cr^{+++} + 2\,O^{--} \longrightarrow CrO_2^{-}$; $CrO_2^{-} + 2\,O^{--} \longrightarrow CrO_4^{--}$

come sopra, ed al residuo, dopo raffreddamento, si aggiungono una o due gocce di soluzione solforica di stricnina: colorazione azzurro-violetta, che vira al rosso."

Per determinare la sensibilità della reazione rispetto al cromoione Cr^{+++} ho preparato una soluzione di solfato doppio di cromo e potassio (allume di cromo)[6] al 10% (= 1% Cr^{+++}) e da questa, per successive diluizioni, soluzioni al 5%, 1%, 0,5%, 0,1%, 0,05%, 0,01% di allume di cromo (ossia rispettivamente al 0,5%, 0,1%, 0,05%, 0,01%, 0,005%, 0,001% di cromoione Cr^{+++}).

Ho eseguito la reazione, con la tecnica sopra indicata, su di una goccia del soluto, prelevata per mezzo di una pipetta che dà 30 gocce per 1 cc. (1 goccia = 1/30 di cc. = 0,033 cc.). I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	cc.	Titolo soluzione $KCr(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ in gr. %	Reazione	Quantità di Cr^{+++} gr.
1	0,033	10	colorazione nettissima	0,0003472
1	0,033	5	id.	0,0001736
1	0,033	1	colorazione netta	0,00003472
1	0,033	0,5	id.	0,00001736
1	0,033	0,1	id.	0,000003472
1	0,033	0,05	colorazione lieve	0,000001736
1	0,033	0,01	colorazione lievissima	0,0000003472 (limite)

da cui si rileva che la sensibilità-limite per il cromoione Cr^{+++} è di γ 0,34.

Osservazioni sull'andamento della reazione.

Per quanto riguarda l'influenza di altri cationi ed anioni sulla reazione, ho potuto osservare quanto segue:

a) la reazione non viene ostacolata né impedita dalla presenza dei cationi Ag^{+}, Al^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}, Li^{+}. Per questo controllo la reazione è stata

[6] Ho preferito questo composto perché più facile ad averlo puro.

eseguita sia singolarmente su di un soluto contenente un sale dei cationi indicati, sia su questi soluti in presenza del soluto cromico;

b) la reazione viene ostacolata dalla presenza dei cationi Mn^{++} e Co^{++} e degli anioni $[Fe(CN)_6]^{----}$ e $[Fe(CN)_6]^{---}$, che danno reazione analoga;

c) il catione cobaltoso Co^{++} può essere eliminato per precipitazione con α-nitroso-β-naftolo, oppure nel modo seguente: si aggiunge al soluto in esame qualche goccia di una soluzione di cianuro di potassio al 10%, che trasforma il catione cobaltoso nel complesso $K_3[Co(CN)_6]$, molto stabile[7]. Si riscalda e si aggiungono alcune gocce di acido cloridrico concentrato per eliminare l'eccesso di anioni CN^-(cappa!)[8]. Su questo soluto cloridrico si può eseguire la reazione, come già indicato;

d) la separazione fra catione cromico Cr^{+++} e catione manganoso Mn^{++} (ed anche catione cobaltoso Co^{++} eventualmente presente) può essere eseguita con il metodo al carbonato di bario[9]. Come è noto i sali cromici vengono precipitati, a freddo, dal carbonato di bario[10], mentre i sali di manganese e di cobalto non precipitano in tali condizioni[11]. Si può quindi eseguire la precipitazione con carbonato di bario, filtrare, disciogliere il precipitato in acido cloridrico e su questo soluto eseguire la reazione con soluzione solforica di stricnina, con la tecnica da me precedentemente indicata:

e) la eliminazione degli anioni ferrocianidrico $[Fe(CN)_6]^{----}$ e ferricianidrico $[Fe(CN)_6]^{---}$ può eseguirsi facilmente, per decomposizione con acido solforico concentrato.

---

[7] Previa ossidazione del catione cobaltoso a cobaltico, $Co^{++} \longrightarrow Co^{+++}$, per azione dell'ossigeno dell'aria.

[8] Con tale operazione viene decomposto il complesso cianurato del manganese, che si era formato per azione del cianuro di potassio.

[9] Cfr. TREADWELL. Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, Leipzig 1930.

[10] Anche i sali ferrici ed i sali di titanio e di uranile vengono precipitati dal carbonato di bario, a freddo.

[11] I sali ferrosi ed i sali di nichel e di zinco non precipitano per azione del carbonato di bario, a freddo. A caldo invece essi sono notevolmente idrolizzati e quindi vengono precipitati anche dal carbonato di bario.

Riassunto.

La stricnina dà con bicromato potassico ed acido solforico concentrato colorazione violetta, che vira al rosso. L' A. utilizza questa reazione per il riconoscimento degli anioni CrO_4^{--} e $Cr_2O_7^{--}$ e del catione Cr^{+++} (quest'ultimo previa ossidazione ad anione cromico CrO_4^{--}), eseguendo il saggio alla tocca ed adoperando come reattivo una soluzione all'1% di stricnina in acido solforico concentrato. La sensibilità della reazione è rispettivamente di γ 0,9 per l'anione CrO_4^{--} e di γ 0,3 per il catione Cr^{+++}.

Zusammenfassung.

Über eine Farbenmikroreaktion des Chroms.

Chromate und Bichromate geben mit einer 1%igen Lösung von Strychnin in konzentrierter Schwefelsäure eine Violettfärbung, die in rot übergeht. Chrom (III)-Verbindungen sind zuerst mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren. Die Reaktion wird als Tüpfelreaktion ausgeführt; Erfassungsgrenze 0,98 γ CrO_4 resp. 0,348 γ Cr. Es stören $Mn^{\cdot\cdot}$ $Co^{\cdot\cdot}$, $Fe(CN)_6^{''''}$ und $Fe(CN)_6^{'''}$; doch läßt sich eine Beeinträchtigung durch die genannten Ionen durch geeignete Maßnahmen beseitigen.

Mikrochemische Studien über künstliche Süssstoffe.

II. Dulcin.

Von

Vl. Staněk und P. Pavlas.

Forschungsinstitut der Tschechoslowakischen Zuckerindustrie in Prag.

(Eingelangt am 27. Oktober 1934.)

Qualitative Reaktionen des Dulcins sind mehrfach beschrieben worden, so z. B. die Berlinerblausche Reaktion mit Phenol und konz. Schwefelsäure (Rotfärbung), die Ruggerische Reaktion (Violettfärbung) mit $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ bei 160° C, sowie die Kondensation mit Formalin und Schwefelsäure, wobei eine weiße, in H_2SO_4 lösliche, beim Verdünnen sich ausscheidende Fällung entsteht, die auch für quantitative Bestimmungen benutzt werden kann. Die angeführten Reaktionen sind aber nicht empfindlich und einfach genug; sie versagen sehr leicht bei Lebensmitteluntersuchungen, insbesonders wenn es sich um geringe Spuren des Süßmittels (um mg in 100 g) handelt. Die charakteristischeste, von Jorissen[1] stammende Reaktion besteht darin, die Probelösung einige Minuten am kochenden Wasserbad mit zwei Tropfen Quecksilbernitratlösung zu erhitzen, wobei eine hellviolette Färbung entsteht, welche durch Zusatz einer Spur von Bleiperoxyd tief amethystfarbig wird. Nach Jorissen kann man auf diese Weise 1 mg Dulcin nachweisen. Die Jorissen'sche Reaktion ist eindeutig, sie versagt aber in stark verdünnten Lösungen, sowie in Gegenwart größerer Mengen organischer Stoffe und kann deshalb nicht zur unmittelbaren Prüfung von Getränken oder Extrakten

[1] Zit. nach dem zusammenfassenden Referate von Klages in Musprat: Chem. Technologie d. Gärungsgewerbe, Nahrungs- u. Genußmittel, II, 1462, 1922.

aus Lebensmitteln auf Dulcin dienen. Das Dulcin muß unbedingt vorher mittels eines geeigneten Lösungsmittels abgetrennt und eventuell weiter gereinigt werden. Um das zu diesem Zwecke am besten geeignete Lösungsmittel zu finden, haben wir die Löslichkeit des Dulcins in verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen bestimmt. Die Befunde geben wir in Tabelle I, ergänzt durch weitere Angaben aus der Literatur, an.

Tabelle I.

Löslichkeit des Dulcins.

Lösungsmittel:	100 ccm Lösungsmittel lösen in der Kälte g Dulcin:	
Trichloräthylen	0,46	nach eigenen Beobachtungen
Tetrachlormethan	0,0093	
Dichloräthylen	0,0750	
Äthyläther	0,143	
Petroläther	0,004	
Gemisch { 1 T. Äthylalkohol, 2 T. Trichloräthylen	3,028	
Gemisch { 1 T. Methylalkohol, 2 T. Trichloräthylen	5,423	
Äthylazetat	0,800[2]	nach BUCHKA[2]
Wasser	0,160[2]	
96%iger Äthylalkohol	4,000[2]	
45%iger Äthylalkohol	1,250[2]	
Chloroform		
Benzol	wenig	
Toluol	löslich[2]	

Sehr gebräuchliche Lösungsmittel sind Äther und Äthylazetat; letzteres wurde auch von BELLIER[3] empfohlen. Ein gutes Lösungsvermögen besitzt auch Azeton, Alkohol und insbesondere Gemische von Äthylalkohol und Methylalkohol mit Trichloräthylen, die letztgenannten Lösungsmittel können jedoch zum Ausschütteln nicht verwendet werden, da sie entweder mit Wasser mischbar, zersetzlich oder, wie Azeton, auch Zucker, Glyzerin und andere Stoffe zu lösen vermögen.

[2] Das Lebensmittelgewerbe, IV. Leipzig 1919. S. 179 (Akademische Verlagsgesellschaft).

[3] Gemäß KLAGES, l. c.

Wir haben orientierende Versuche über die Ausschüttelbarkeit von Dulcin aus verdünnten Lösungen durch Äther und Äthylazetat durchgeführt und gefunden, daß aus 100 ccm einer mit Soda schwach alkalisierten Lösung durch dreifaches Ausschütteln mit 50 ccm Lösungsmittel folgende Mengen abgetrennt werden: aus einer 0,01%igen Lösung mittels Äther 21,5%, mittels Äthylazetat 91%, aus einer 0,001%igen Lösung mittels Äther 32%, mittels Äthylazetat 96%.

Bei der Durchführung der JORISSEN'schen Reaktion fanden wir, daß die Oxydation mit Bleisuperoxyd nicht vorteilhaft ist; eine größere Menge dieses Oxydationsmittels kann die eigentliche Farbreaktion verdecken, kleine Mengen Bleidioxyd verleihen in feiner Verteilung der Lösung eine Violettfärbung und machen dadurch die Reaktion unsicher. Ein weiterer Übelstand ist, wie bereits erwähnt, die Anwesenheit auch kleiner Anteile von Fett- und Harzstoffen und anderen Verunreinigungen (z. B. bei der Analyse von Bier, welches in dieser Hinsicht ein besonders ungünstiges Objekt bildet), durch welche die JORISSEN'sche Reaktion vollständig verhindert werden kann.

Den ersten Mangel haben wir durch die Verwendung eines anderen — farblosen — Oxydationsmittels an Stelle von Bleisuperoxyd beseitigt. Am besten hat sich Ceriazetat bewährt, aber auch Benzoylperoxyd ist gut brauchbar. Außerdem läßt sich die Reaktion empfindlicher gestalten, wenn man einen Tropfen Benzylalkohol zusetzt. Dadurch wird der bei der JORISSEN'schen Reaktion entstehende violette Farbstoff deutlicher sichtbar. Die bei der Ausschüttelung z. B. von Bier mit Äthylazetat übergehenden Stoffe haben wir einerseits durch Vorreinigung der Lösung mit Kalk und Kupfersulfat, anderseits durch Reinigung des Extraktes mit Bleioxyd entfernt; letzteres vermag verschiedene Stoffe gut zu binden und ist auf Dulcin ohne Einwirkung. Wir verfahren beim Nachweis von Dulcin folgendermaßen:

100 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit, z. B. Bier[4], werden

[4] Wir haben zur Untersuchung Bier gewählt, da es durch seine Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften, insbes. durch die Fähigkeit, ständige Emulsionen zu bilden, die größten Schwierigkeiten bereitet.

mit 10 ccm einer gesättigten $CuSO_4$-Lösung und 20 g trocken gelöschtem Kalk geklärt. Der abgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und mit cca. 30 ccm Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert, mit Soda im mäßigen Überschuß versetzt und abermals filtriert, worauf man dreimal mit 50 ccm Äthylazetat ausschüttelt. Bei der letzten Ausschüttelung wird die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt, um das gelöste Äthylazetat auszusalzen. Das Vorreinigen der Flüssigkeit — insbesonders des Bieres — vor der Ausschüttelung ist unerläßlich, da das Lösungsmittel sonst aus der hartnäckigen Emulsion nicht abgetrennt werden könnte.

Das von der Wasserschicht getrennte Äthylazetat wird abdestilliert, der Rückstand in 2—3 ccm Alkohol gelöst und auf eine kleine Schale gespült. Nun wird eine Messerspitze gelbes Bleioxyd zugesetzt, verrührt, am Wasserbade zur Trockene gebracht, dann mit Wasser befeuchtet, mit einem Glasstabe gut verrieben und am Wasserbade neuerdings getrocknet. Das so erhaltene Pulver wird dreimal mit je 5 ccm Äther ausgezogen, die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein kleines Filter filtriert, das Filtrat in einem Probierglase aufgefangen und darin bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 ccm Wasser übergossen, im Wasserbad erwärmt und 3 Tropfen des Jorissen'schen Reagens zugesetzt. Die Lösung wird 3 Minuten am Wasserbade erhitzt und mit 2 Tropfen Ceriazetatlösung versetzt. In Gegenwart von Dulcin entsteht eine Violettfärbung. Sehr häufig entsteht beim Erhitzen der Probelösungen mit $Hg(NO_3)_2$ eine gelbliche Fällung, welche die Reaktion stört; in diesem Falle ist vorerst durch eine kleine Witt'sche Platte noch heiß zu filtrieren und erst das blanke Filtrat mit Ceriazetat auf Dulcin zu prüfen. Es ist vorteilhaft, bei der Reaktion einige Tropfen verd. Essigsäure zuzusetzen, wodurch ein Teil des Niederschlages gelöst und die Reaktion deutlicher wird.

Die Violettfärbung verschwindet in wässeriger Lösung rasch, sie kann aber durch Zusatz 1—3 Tropfen Benzylalkohol, welcher den violetten Farbstoff herauslöst, fixiert werden; dadurch wird die Empfindlichkeit des Nachweises wesentlich erhöht.

Bereitung der Lösungen.

a) Quecksilbernitrat nach JORISSEN:

4 g gelben Quecksilberoxyds werden in verd. Salpetersäure gelöst, mit verd. Lauge bis zur Bildung einer deutlichen Fällung versetzt, filtriert und auf 25 ccm verdünnt. Es ist vollkommen beständig.

b) Ceriazetat:

1 g Cerinitrat oder -Sulfat [es genügt das technisch reine $Ce(NO_3)_4$] wird in mit Salpeter- bzw. Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Zur Flüssigkeit gibt man einen Löffel Infusorienerde, saugt sofort ab und wäscht gut durch, besonders wenn Cerisulfat verwendet worden ist. Der Niederschlag wird samt dem Filter mit Wasser zerrieben, mit 2—3 ccm Essigsäure versetzt, gerührt und filtriert. Durch Waschen wird das Filtrat auf 50 ccm gebracht. Die Lösung wird in einer schwarzen Flasche aufbewahrt, da sie im Lichte unwirksam wird. Sie darf nicht älter als cca. 1 Monat sein.

Anstatt des nicht unbeschränkt haltbaren Ceriazetates kann man zur Oxydation auch käufliches Benzoylperoxyd benützen. Man wirft in die Eprouvette zuerst ein Körnchen (5—10 mg) Benzoylperoxyd, hierauf einige Tropfen Benzylalkohol und setzt dann die zu untersuchende Lösung (1—2 ccm) hinzu. Nun versetzt man mit 2—3 Tropfen des JORISSEN'schen Reagens und erhitzt am Wasserbade. In Anwesenheit von Dulcin wird der Benzylalkohol schön amethystfarbig. Der Nachweis ist etwas weniger empfindlich als bei Verwendung von Ceriazetat.

Durch die beschriebene Methode haben wir im Bier, dem wechselnde Mengen Dulcin zugesetzt waren, diesen Süßstoff nachweisen können. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Intensität der Reaktion ist durch die Anzahl Kreuze angedeutet.

Die Grenze der Nachweisbarkeit von Dulcin im Bier liegt demnach bei 0,25 mg in 100 ccm. Verwendet man reine Lösungen von Dulcin, dann lassen sich durch die von uns modifizierte JORISSEN-sche Reaktion noch 0,05 mg Dulcin in 1—2 ccm Flüssigkeit deutlich nachweisen.

Da auch die Verwendung von Dulcin und Saccharin in Kombination nicht ausgeschlossen ist, versuchten wir, die beiden Süß-

Tabelle II.

Biersorte	mg Dulcin in 100 ccm	Reaktion	Bemerkung
Dunkel 10°	1,0	++++	oxydiert mit Ceri-
„ 10°	0,5	+++	azetat
„ 10°	0,25	+	
„ 10°	0,10	—	
„ 12°	0,5	+++	
„ 12°	0,25	+	
„ 10°	1,0	+++	
„ 10°	0,5	++	oxydiert mit Ben-
„ 10°	0,25	+	zoyl-peroxyd
„ 10°	0,1	—	
Hell 10°	1,0	++++	
„ 10°	0,5	+++	oxydiert mit Ceri-
„ 10°	0,25	++	azetat
„ 10°	0,1	—	

stoffe nebeneinander zu bestimmen. Wir haben zunächst festgestellt, daß Saccharin aus alkalischen Lösungen durch Äthylazetat auch nicht in Spuren ausgeschüttelt wird. Zur Alkalisierung muß Soda verwendet werden, da durch Lauge Äthylazetat rasch verseift wird.

Bei unserer Methode zur Erkennung und Bestimmung von Saccharin mit Hilfe von Magnesiapapier und Äther (vgl. I. Mitt.: Mikrochemie, **XVI,** 219) stört die Anwesenheit von Dulcin nicht, da dieses durch Äther nur in Spuren ausgelaugt und von Magnesia nicht absorbiert wird. Man kann daher in einem Teile der Flüssigkeit Saccharin und im anderen Teile Dulcin bestimmen, ohne daß Dulcin ins Magnesiapapier oder Saccharin ins Äthylazetat übergehen würde.

Gelegentlich des Studiums über den Nachweis von Dulcin suchten wir auch nach neuen Reaktionen dieser Verbindung. Wir fanden, daß Dulcin in einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrat in Eisessig erwärmt (Wasserbad oder über freier Flamme), eine sehr intensive Gelbfärbung (Farbton des Kaliumchromates) liefert. Diese Reaktion ist sehr empfindlich; eine Lösung von cca. 0,05 mg Dulcin in 3 ccm Essigsäure gibt diese Reaktion ganz deutlich. Leider besteht aber keine Eindeutigkeit, denn wie Dulcin verhalten sich noch Vanillin, Phenol, Salizylsäure, Eiweißstoffe,

und Tyrosin. Dagegen geben Saccharin, Menthol, Benzoesäure, Azetylsalizylsäure u. a. die Reaktion nicht. Immerhin kann die Reaktion sehr gut z. B. bei der Identifizierung des Dulcins selbst und vielleicht auch anderer Stoffe verwendet werden. Unsere Versuche, die Farbreaktion zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung des mit Äthylazetat ausgeschüttelten Dulcins anzuwenden, lieferten jedoch keine befriedigenden Resultate.

Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen (VIII).

Von

F. Feigl, V. Anger und O. Frehden.

(Aus dem II. Chemischen Universitäts-Institut, Wien.)

(Eingelangt am 21. November 1934.)

In der VI. Mitteilung[1] über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen ist gezeigt worden, daß aliphatische und aromatische primäre und sekundäre Amine, sowie eine Methylgruppe enthaltende tertiäre Amine sich durch Schmelzen mit Fluoresceinchlorid und Zinkchlorid in Rhodaminfarbstoffe überführen und dadurch nachweisen lassen. Hierbei konnte außerdem die Tatsache verwendet werden, daß lediglich die aus aliphatischen Aminen, nicht aber die aus aromatischen Aminen gebildeten Rhodaminfarbstoffe in saurer Lösung eine Fluoreszenz aufweisen. Das Auftreten oder Ausbleiben einer Fluoreszenz in der sauren Lösung der gebildeten Rhodaminfarbstoffe ermöglicht demnach eine sehr einfache Unterscheidung zwischen aliphatischen und aromatischen Aminen. Bei Verwendung einer Analysenquarzlampe[2] ist die Fluoreszenz auch in sehr verdünnten Farbstofflösungen gut wahrnehmbar und der geschilderte Nachweis stellt daher eine interessante Auswertung von Fluoreszenzerscheinungen für Zwecke der Tüpfelanalyse dar.

Bekanntlich wird die Fluoreszenzanalyse vielfach für analytische Aufgaben der Reinheitsprüfung und zur Feststellung der gleichen Provenienz bestimmter Produkte herangezogen; in der anorga-

[1] F. Feigl, V. Anger und R. Zappert, Mikrochemie XVI, 67 (1934).

[2] Wir danken auch an dieser Stelle der Quarzlampen Ges. m. b. H. Hanau in Linz für die freundliche Überlassung einer Analysenquarzlampe zur Durchführung unserer Versuche.

nischen Analyse ist bisher lediglich die lebhafte Fluoreszenz des Aluminiummorinats und Natrium-Zinkuranylazetats zum Nachweis von Aluminium[3] und Natrium[4] in Form von Tüpfelreaktionen verwendet worden. Obwohl bekannt ist, daß zahlreiche organische Verbindungen intensive Fluoreszenzen aufweisen, ist bisher noch nicht versucht worden, durch eine eindeutige chemische Umsetzung aus für sich allein nicht fluoreszierenden Komponenten zu fluoreszierenden Verbindungen zu gelangen, um nach erfolgter Umsetzung aus dem Auftreten einer Fluoreszenz auf das Vorliegen bestimmter Verbindungen bezw. auf das Vorliegen bestimmter Atomgruppierungen in organischen Stoffen zu schließen.

Ermutigt durch die früher erwähnten günstigen Ergebnisse bei der Darstellung fluoreszierender Rhodaminfarbstoffe haben wir versucht, auch andere Umsetzungen, die zu fluoreszierenden Verbindungen führen, für Zwecke der organischen Analyse auszuwerten. Es hat sich gezeigt, daß hierin tatsächlich eine neue Anwendungsmöglichkeit der Fluoreszenzanalyse besteht, die es gestattet, mit ganz kleinen Substanzmengen in Form von Tropfenreaktionen eindeutige Nachweise zu führen.

Wir berichten im nachfolgenden über den Nachweis von Dicarbonsäuren durch Bildung von Farbstoffen der Fluoreszeinreihe, ferner über einen Nachweis von Ketosäuren bzw. Derivaten der Äpfelsäure durch Überführung in fluoreszierende Umbelliferone, sowie über einen Nachweis von Citronensäure durch Bildung des fluoreszierenden Ammoniumsalzes der Citracinsäure.

Über einen neuen Nachweis von Carbonsäurederivaten durch Bildung von fluoreszierenden Acridinverbindungen, ferner über einen Nachweis von Phenolen durch Überführung in Cumarinderivate sind Versuche im Gange, von denen wir demnächst berichten werden.

Wir beabsichtigen auf diesem Gebiet der Fluoreszenzanalyse noch weitere Untersuchungen anzustellen.

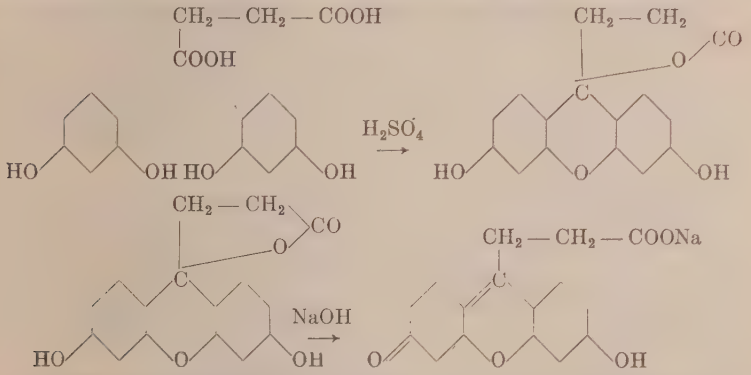
---

[3] E. Schantl, Mikrochemie II, 174 (1924); vgl. auch F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", II. Aufl. 1935, S. 237.

[4] F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", II. Aufl. 1935, S. 266.

Nachweis von Dicarbonsäuren durch Überführung in Fluoresceinfarbstoffe.

Dicarbonsäuren, deren Carboxylgruppen durch höchstens zwei Kohlenstoffatome getrennt sind, also Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, aromatische o-Dicarbonsäuren sowie peri-Dicarbonsäuren, sowie Salze, Ester, Anhydride, Amide, Imide und Nitrile dieser Säuren bilden mit Resorcin beim Erhitzen in konz. Schwefelsäure Farbstoffe der Fluoresceinreihe, die in alkalischer Lösung intensiv gelbgrün fluoreszieren. Die Reaktion geht beispielsweise bei der Bernsteinsäure nach folgender Gleichung vor sich:



Den Fluoresceinen ähnliche Farbstoffe, die sog. Saccharеine, bilden sich in analoger Reaktion aus o-Carboxyphenylsulfosäure, deren Imid bekanntlich das Saccharin ist, sowie analog gebaute Stoffe.

Bei kernnitrierten aromatischen o-Dicarbonsäuren entstehen Fluoresceinfarbstoffe, die nicht fluoreszieren; in solchen Fällen kann die Störung dadurch behoben werden, daß die Nitrogruppe vor der Reaktion zur Aminogruppe reduziert wird.

Maleinsäure und deren Derivate bilden mit Resorcin rote bis violette Farbstoffe mit blaugrauer, nur unter der Analysenquarzlampe wahrnehmbarer Fluoreszenz, über deren Konstitution nichts bekannt ist.

1,2-Dicarbonsäuren, die eine α-ständige Hydroxylgruppe besitzen, spalten oft unter Einwirkung der Schwefelsäure Ameisensäure ab und gehen in β-Ketocarbonsäuren über, die natürlich keine Fluoresceinfarbstoffe bilden. Dies gilt vornehmlich für die Äpfelsäure; Weinsäure bildet Tartrofluorescein, wobei aber eine Amei-

sensäureabspaltung nebenher geht; Citronensäure bildet, wenn sie erst für sich erhitzt worden war, einen roten Fluoresceinfarbstoff.

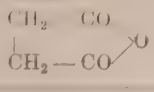
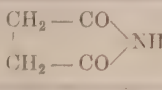
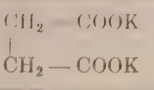
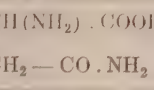
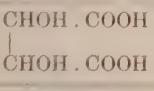
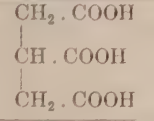
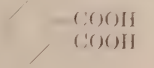
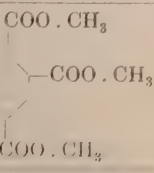
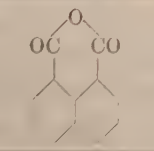
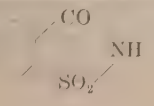
Ausführung des Nachweises. In einen Mikrotiegel werden wenige Milligramm der zu prüfenden Substanz gebracht oder ein Tropfen einer Probelösung zur Trockene eingedampft, mit etwas frisch sublimiertem Resorcin und einigen Tropfen reinster konz. Schwefelsäure versetzt und auf einer Asbestplatte oder besser in einem Aluminiumblock, der Vertiefungen zur Aufnahme zweier Tiegel und eines Thermometers besitzt, auf 130° erhitzt und 5 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Der Tiegel samt Inhalt wird nach beendigter Reaktion und Erkalten in ein 50-ccm-Becherglas geworfen, mit Wasser das Reaktionsprodukt aus dem Tiegel herausgelöst und hierauf mit Natronlauge alkalisch gemacht. Bei Anwesenheit von Dicarbonsäuren des oben erwähnten Charakters tritt eine deutlich sichtbare grüne Fluoreszenz ein, die bei Tageslicht zu betrachten ist.

Es empfiehlt sich, in allen Fällen eine Blindprobe anzustellen, denn bei Überschreitung von 130° zeigt auch eine Blindprobe eine schwach grüne, bei Tageslicht sichtbare Fluoreszenz, welche die Anwesenheit reaktionsfähiger Verbindungen vortäuschen könnte. Wahrscheinlich zersetzt sich bei höherer Temperatur das Resorcin teilweise und es entstehen dabei Dicarbonsäuren.

Die mit dieser Reaktion erreichbaren Erfassungsgrenzen sind aus nachstehender Tabelle I zu entnehmen.

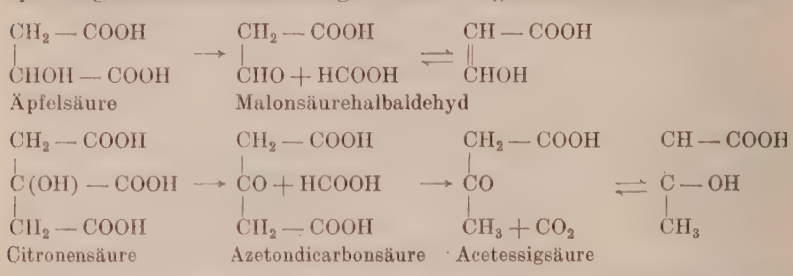
Tabelle I.

Nr.	Name	Konstitution	Farbe	Fluoreszenz (Tageslicht)	Erfassungsgrenze (Tageslicht)
1	Oxalsäure	$\begin{matrix}COOH\\ \vert\\ COOH\end{matrix}$	rosa	gelbgrün	15 γ
2	Malonester	$CH_2\langle\begin{matrix}COO\,.\,C_2H_5\\ COO\,.\,C_2H_5\end{matrix}$	gelb	grün	10 γ
3	Bernsteinsäure	$\begin{matrix}CH_2-COOH\\ \vert\\ CH_2-COOH\end{matrix}$	gelb	smaragdgrün	5 γ

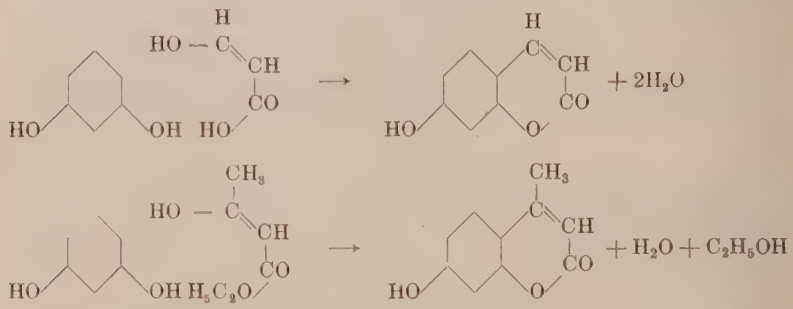
Nr.	Name	Konstitution	Farbe	Fluoreszenz (Tageslicht)	Erfassungsgrenze (Tageslicht)
4	Bernsteinsäureanhydrid		gelb	smaragdgrün	5 γ
5	Succinimid		gelb	smaragdgrün	5 γ
6	Bernsteinsaures Kalium		gelb	smaragdgrün	5 γ
7	Asparagin		dunkel weinrot	dunkelgrün	5 γ
8	Weinsäure		rot	blaugrün	50 γ
9	Tricarballylsäure		rosa	grasgrün	5 γ
10	Phtalsäure		gelb	lichtgrün	5 γ
11	Trimellithsäuretrimethylester		gelb	hellgrün	2,5 γ
12	Naphtalsäureanhydrid		gelb	dunkelgrün	5 γ
13	Saccharin		gelb	grüngelb	10 γ

Nachweis von β-Ketocarbonsäuren und α-Oxydcarbonsäuren durch Überführung in fluoreszierende Umbelliferone.

Oxy-1,2-Dicarbonsäuren spalten beim Erwärmen mit Schwefelsäure Ameisensäure ab und gehen in β-Ketocarbonsäuren über. Es ist dies eine allgemeine Reaktion aller Derivate der Äpfelsäure, als welche man die α-Oxy-1,2-Dicarbonsäuren auffassen kann; die Abspaltung von Ameisensäure geht nach folgendem Schema vor sich:



β-Ketocarbonsäuren reagieren in ihrer Enolform mit Resorcin bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure unter Bildung von Umbelliferonen gemäß folgendem Schema:



Die Umbelliferone sind farblose, höchstens gelblich gefärbte Verbindungen, die in alkalischer Lösung im Uviollicht äußerst intensiv leuchtend himmelblau fluoreszieren.

Von den Oxydicarbonsäuren bilden Äpfel- und Citronensäure vorwiegend Umbelliferon, bezw. 4-Methylumbelliferon, während die Weinsäure gleichzeitig einen Fluoresceinfarbstoff und ein Umbelliferonderivat bildet. Die Anwesenheit des Umbelliferons kann man

hier an der blauen Fluoreszenz der alkalischen Lösung im Uvioliicht feststellen, während die Fluoreszenz des Tartrofluoresceins im Tageslicht erkennbar ist.

Ausführung: Der Nachweis ist wie bei den Dicarbonsäuren angegeben auszuführen, doch ist es hier weit günstiger, die Fluoreszenz im Lichte der Analysenquarzlampe zu betrachten, da blaue Fluoreszenzen im Tageslicht allgemein schwer sichtbar sind. Man muß sich auch hier ganz besonders vor zu starkem Erhitzen hüten, da bei höherer Temperatur aus Resorcin etwas Umbelliferon entsteht.

Die mit dieser Reaktion erreichbaren Erfassungsgrenzen sind aus nachstehender Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II.

Nr.	Name	Konstitution	Farbe (Tageslicht)	Fluoreszenz (U. V. Licht)	Erfassungsgrenze (U. V. Licht)
1	Acetessigester	$CH_3 . CO . CH_2 . COO . C_2H_5$	schwach gelb	himmelblau	2 γ
2	Äpfelsäure	$CH_2 — COOH$ $CHOH . COOH$	gelb	hellblau	1 γ
3	Citronensäure	$CH_2 . COOH$ $C(OH) . COOH$ $CH_2 . COOH$	gelb	himmelblau	1 γ
4	Weinsäure	$CHOH . COOH$ $CHOH . COOH$	gelb	grünlichblau	25 γ

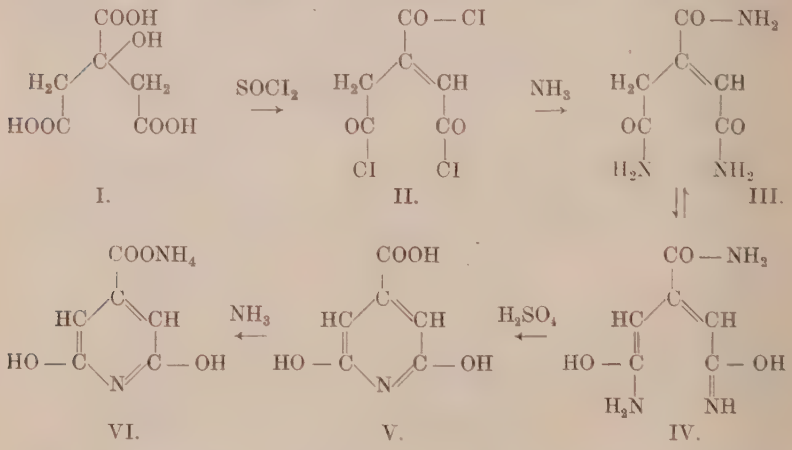
Nachweis von Citronensäure durch Überführung in das fluoreszierende Ammonsalz der Citracinsäure.

Wie A. Behrmann und A. W. Hofmann gefunden haben [5], zeigt das Ammoniumsalz der aus Citronensäure leicht zugänglichen 2,6-Dioxypyridin-4-carbonsäure (V), der sog. Citracinsäure, in

[5] B., **17**, 2687 (1887).

wässriger Lösung eine intensiv blaue Fluoreszenz. Die Überführung der Citronensäure in Citracinsäure läßt sich nun auf einem neuen Weg in einfacher Weise und ausgehend von einem Tropfen der Probelösung bewerkstelligen; es kann dann nach erfolgter Bildung von Citracinsäure durch die blaue Fluoreszenz des Ammoniumsalzes auf das Vorliegen von Citronensäure geschlossen werden.

Zur Bildung von Citracinsäure wird die Citronensäure (I) zunächst mit Thionylchlorid in Aconitsäuretrichlorid (II) verwandelt und dieses durch Kochen mit Ammoniak in Aconitsäuretriamid (III) übergeführt; die letztgenannte Verbindung, welche auch tautomer gemäß IV formuliert werden kann, spaltet in dieser Form beim Erhitzen mit ca. 80%iger Schwefelsäure unter Ringschluß Ammoniak ab, wobei auch die mittelständige Säureamidgruppe verseift wird. Es entsteht so Citracinsäure (V) und durch Zusatz von Ammoniak das fluoreszierende Ammoniumsalz (VI):



Der Nachweis ist auf Citronensäure und Aconitsäure spezifisch; Äpfel- und Weinsäure reagieren nicht.

Ausführung: In einem Mikrotiegel wird ein Tropfen der Probelösung eingedunstet, der Rückstand mit vier Tropfen Thionylchlorid versetzt und abgeraucht; hierauf werden ca. 8 Tropfen konz. wässrige Ammoniaklösung zugesetzt und über einem Mikrobrenner gekocht, bis noch etwa zwei Tropfen Flüssigkeit im Tiegel

zurückbleiben. Nach dem Abkühlen werden sechs Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Der Inhalt des Mikrotiegels wird in eine Eprouvette gegossen und ammoniakalisch gemacht; waren größere Mengen Citronensäure anwesend, so entsteht eine im Tageslicht sichtbare, bei kleineren Mengen eine unter der Analysenquarzlampe deutlich erkennbare blaue Fluoreszenz.

Erfassungsgrenze: 1 γ Citronensäure.

Grenzkonzentration: 1 : 50.000.

Die quantitative Bestimmung der Komponenten eines Gemisches von Trinitrotoluol und Tetranitro-penta-erythrit mit Hilfe der Mikro-Kohlenwasserstoff-Analyse.

Von

M. Furter und J. L'orange.

Aus dem Organ. Chem. Laborat. der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich. (Leitung: Prof. Dr. L. Ruzicka.) Abteilung Mikroanalyse.

(Eingelangt am 22. November 1934.)

Während einer ausgedehnteren Arbeit des einen von uns[1] über Sprengstoffe im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David, ergab sich die Aufgabe, in einem beliebig zusammengesetzten Gemisch von Trinitrotoluol und Tetranitro-penta-erythrit die Komponenten quantitativ zu bestimmen. Unseres Wissens ist keine Methode zur Veröffentlichung gelangt, die die gestellte Forderung erfüllen würde, obschon sich ein diesbezügliches Bedürfnis, hauptsächlich in der Technik, immer mehr bemerkbar macht.

Die Mischung von Trinitrotoluol und Tetranitro-penta-erythrit wird in der Praxis durch Lösen der Komponenten in Azeton, Ausfällen mit Wasser, nachfolgendem Pressen und Trocknen hergestellt. Eine allzugroße Homogenität des Endproduktes kann somit nicht erwartet werden. Dadurch wird wiederum der Bestimmungsgenauigkeit eine Grenze gegeben. Es dürfte genügen, wenn die Komponenten auf 0,5—1,2 Gew.Prozent genau bestimmt werden können.

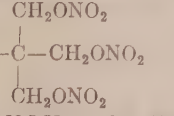
Zur Erreichung des gesteckten Zieles waren für uns zwei Wege denkbar, einerseits Bestimmung des Anteiles an Tetranitro-penta-erythrit durch Verseifung mit Hilfe einer bei uns schon lange bewährten Mikromethode[2], anderseits Feststellung des Kohlen-

[1] J. L'orange.

[2] Bisher noch nicht publiziert.

stoffgehaltes des Gemisches durch Verbrennungsanalyse und daraus Errechnung der prozentualen Zusammensetzung.

Die Bestimmung der Verseifungszahl des reinen Tetranitro-penta-erythrits, eines Salpetersäureesters des Pentaerythrits



mit 0,1 normaler, alkoholischer KOH in der Siedehitze gelang sehr gut. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte zeigen die wünschbare Übereinstimmung.

Verseifung des Tetranitro-penta-erythrits.

Einwage mg	Verseifungsdauer	Temperatur	Verbrauch ccm 0,1 n KOH	Verseifungszahl Gef.	Ber.
14,85	4 Stunden	80°	1,892	78,5	79,0
12,34	3 Stunden	80°	1,579	78,1	
15,29	2 Stunden	80°	1,945	78,6	

Leider ließ sich diese einfach zu handhabende Methode für das Gemisch nicht anwenden, da Trinitrotoluol sich gegen diese und auch kleinere Alkalikonzentrationen als unbeständig erwies.

Es blieb uns deshalb zur Analyse des Sprengstoffgemisches lediglich der Weg der Kohlenstoff-Bestimmung durch Elementaranalyse offen. Wir bevorzugten dabei die Mikrobestimmungsmethoden. Durch die kleinen Einwaagen würde die Wucht einer eventuellen Explosion stark herabgesetzt, anderseits ist es möglich, das bei der Erhitzung leicht verpuffende Gemisch durch Vermischen mit ausgeglühtem Kieselgur zur langsamen Verbrennung zu bringen. — Bei einem theoretischen Kohlenstoffgehalt des Trinitrotoluols von 37,00% und einem solchen des Tetranitro-penta-erythrits von 18,99% ergibt die Rechnung, unter Annahme einer Analysengenauigkeit von + 0,20%, die Möglichkeit, die Komponenten des Gemisches auf + 1,2 Gewichtsprozent genau zu bestimmen. Da mit Hilfe der Mikro-Kohlenstoffbestimmung nach PREGL ohne weiteres die angesetzte Genauigkeit erreicht werden kann, so ist damit die Voraussetzung für die Untersuchung des Sprengstoffgemisches gegeben. Zufolge des kleinen

Kohlenstoffgehaltes der Ausgangskörper ist es sogar möglich eine noch größere Analysengenauigkeit zu erhalten. Die in der unten folgenden Tabelle aufgeführten Analysen des reinen Trinitrotoluols und des Tetranitro-penta-erythrits zeigen denn auch unter sich eine Übereinstimmung der C-Werte innerhalb von 0,05%, was nach den obigen Ausführungen einer Genauigkeit der Gehaltsbestimmung von 0,3 Gewichtsprozent entsprechen würde.

Zur Prüfung der Methode stellten wir durch Einwaage der Komponenten eine Reihe verschieden zusammengesetzter Gemische her. Es zeigte sich dabei, daß durch Zusammenreiben im Achatmörser eine auch nur annähernde Homogenität nicht erhalten werden kann. Nur der Umweg über die eingangs erwähnte Azetonlösung und nachherige gründliche Trocknung der Fällungen über Pentoxyd im Vakuum führte zu annehmbar homogenen Mischungen.

Die Kohlenstoffbestimmungen wurden mit der PREGL'schen Universalfüllung des Verbrennungsrohres[3] durchgeführt, wobei besonders darauf geachtet werden muß, daß eine genügende Menge Bleisuperoxyd zur Beschickung des Rohres verwendet wird, da sonst bei diesen stark stickoxydabspaltenden Substanzen eine vorzeitige Übersättigung des PbO_2 und damit Analysenfehler zu erwarten wären.

Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien.

Substanz	Einwaage mg	CO_2 mg	ccm N	t° p mm	C % Gef.	C % Ber.	N % Gef.	N % Ber.
Trinitrotoluol $C_7H_5N_3O_6$	5,623	7,725			37,46[4]	37,00		
	8,703	11,945			37,49			
	3,440		0,576	21° 716			18,31	18,50
	3,580		0,596	21° 716			18,25	
Tetranitropenta-erythrit $C_5H_8N_4O_{12}$	6,623	4,66			19,19	18.99		
	7,510	5,27			19,14			
	6,357	4,465			19,15			

[3] F. PREGL, Quant. Org. Mikroanalyse, 3. Auflage, Seite 32.

[4] Alle Kohlenstoffbestimmungen des Trinitrotoluols ergaben unter sich übereinstimmende, in bezug auf die Theorie aber durchschnittlich um 0,45% zu hohe Werte. Dies ist einer Verunreinigung durch Dinitrotoluol zuzuschreiben. Wir haben der Berechnung der folgenden Gemischanalysen unsern erhaltenen Durchschnittswert von 37,45% C zugrunde gelegt.

Kohlenstoff-Bestimmungen der Gemische.

Trinitrotoluol	Tetranitro-penta-erythrit	Einwage	CO_2	% C	Gehalt an Trinitrotoluol Gewichtsprozente		Fehler
mg	mg	mg	mg		Gef.	Ber.	%
543.6	59.4	7,764	10,135	35,60	89,8	90,1	−0,3
		5,919	11,645	35.61	89,9		−0,2
246.4	102.6	7,828	9,250	32,23	71,4	70,6	+0,8
		9,010	10,645	32,22	71,4		+0,8
199.4	201.9	6,072	6.28	28,20	49,5	49,7	−0,2
61.4	541.7	6,990	5.44	21,23	11,4	10,2	+1,2
		6.240	4.84	21,15	10,9		+0,7
102.2	261.0	5.694	5.05	24,19	27,6	28,1	−0,5
		6,458	5.76	24,33	28,3		+0,2
539.0	59.0	5,079	6.615	35,53	89,5	90,1	−0,6
		5.112	6.66	35,53	89,5		−0,6
		6,051	7.91	35,48	89,2		−0,9

Es läßt sich an Hand der Tabelle kurz folgendes aussagen:

1. Trotz extremer Mischungsverhältnisse (Trinitrotoluol : Tetranitro-penta-erythrit wie 10:1.2:1.1:1.1:10.1:3) ist es in allen Fällen möglich gewesen, die Zusammensetzung des Gemisches mit Hilfe der Kohlenstoff-Gehaltsbestimmung festzustellen.

2. Die Fehlergrenze der Mischungsbestimmung überschreitet in keinem Fall den von uns festgesetzten Wert (maximal 1,2 Gewichtsprozent), meistens bleiben die Fehler innerhalb von 1,0%.

3. Die mehrfach von ein und demselben Gemisch ausgeführten Analysen zeigen unter sich gute Übereinstimmung.

Es ist demnach mit genügender Sicherheit dargetan, daß die von uns vorgeschlagene Methode der Kohlenstoffgehalts-Bestimmung zur Gemischanalyse von Trinitrotoluol und Tetranitro-penta-erythrit den zu stellenden Anforderungen entspricht.

Für den Mikroanalytiker läßt sich anderseits aus den Versuchen noch eine interessante Feststellung folgern. Es wurde oben schon erwähnt, daß die Gemische eine nicht vollständige Homogenität aufweisen. Diese Tatsache wird sogar für das unbewaffnete Auge

evident. Wenn die Kristalle des Trinitrotoluols unter Lichteinfluß sich gelblich verfärben, heben sich die farblosen Tetranitro-pentaerythrit-Kristalle deutlich vom gelben Grunde ab und zwar eben nicht in sehr homogener Verteilung. — Es wäre nun zu erwarten, daß bei den in der Mikromethodik üblichen kleinen Einwaagen von wenigen Milligramm die Resultate gleicher Gemische verschieden sein müßten. Wie die Versuche zeigen ist dies aber nicht der Fall. Es ist damit dargetan, daß bei einigermaßen homogenen Gemischen auch die Mikroanalyse annehmbare Durchschnittswerte liefert.

Ein Großteil der Analysen wurde von Herrn H. Gysel, Dipl. Ing. Chem., in unserem Institute im Laboratorium für Mikroanalyse ausgeführt.

Über eine Mikrowärmeleitfähigkeits-apparatur zur Gasanalyse.

Von

Ph. Gross und H. Steiner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Dezember 1934.)

Die Zusammensetzung von Gasgemischen kann bekanntlich aus ihrer Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden, die nach der kinetischen Gastheorie durch Molekulargewicht, spezifische Wärme und Stoßquerschnitt der verwendeten Gase gegeben ist. Bei der Untersuchung von Reaktionen von schwerem Wasserstoff, über die nach Abschluß an anderer Stelle berichtet werden soll, wandten wir eine Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode zur Gehaltsbestimmung des Wasserstoffes an dem schweren Isotop an. Wir erreichten in unserem Fall bei Anwendung von Gasmengen von weniger als 0.2 ccm Gas (umgerechnet auf Atmosphärendruck) eine Genauigkeit von 0.5% und darunter. Da die Methode, zumindest bei Anlegung einer entsprechenden Eichkurve allgemein[1] zur Mikrogasanalyse anwendbar erscheint, soll sie hier näher beschrieben werden. Das Prinzip der verwendeten Methode ist das von Schleiermacher angegebene[2]. Ein Draht wird in einer Atmosphäre des Gases, dessen Wärmeleitfähigkeit (Zusammensetzung) bestimmt werden soll, elektrisch geheizt. Im stationären Zustand muß dann die in der Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge gleich der abgeleiteten sein:

$$J^2w = \lambda k (T_2 - T_1) + \varepsilon.$$

Es bedeuten J die Stromstärke des Heizstromes, w den Widerstand

[1] Die Methode von A. Farkas (Zeitschr. phys. Chem. B **22**, 344 (1933)), die auf dem Rotationsanteil der spez. Wärme beruht, ist deswegen nur in wenigen Fällen anwendbar.

[2] Wied. Ann. **34**, 623 (1888).

des Heizdrahtes, λ den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten (in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit transportierte Wärmemenge beim Temperaturgradienten 1° C pro cm), $T_2 - T_1$ die Temperaturdifferenz zwischen Draht und Wand, k eine von der Form und den Dimensionen des Apparates abhängige Konstante und s den Strahlungsverlust.

Da unsere Zelle nur zur Konzentrationsbestimmung diente, verfuhren wir bei der Messung folgendermaßen: Der Draht, dessen Widerstand bei Badtemperatur (T_1) gemessen worden war, wurde zu einer bestimmten Temperatur (T_2) aufgeheizt, die infolge der bekannten Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Drahtes aus seinem Heizwiderstand berechnet werden konnte. Wurde nun die Zusammensetzung des Gases geändert, so wurde der Heizstrom solange variiert, bis der Heizdraht denselben Widerstand (dieselbe Temperatur) zeigte. Gemessen wurde der Heizstrom, woraus sich die Wärmeleitfähigkeit bezw. die Zusammensetzung des Gases leicht berechnen, bzw. aus Eichkurven entnehmen läßt.

Die Bauart der Zelle geht aus Abb. 1 hervor. Ein Wollastondraht (a) von 0,015 mm Durchmesser und 10 cm Länge, entsprechend einem Widerstand von cca. 60 Ω ist in der Achse eines Kupferröhrchens (b) von 3 mm lichter Weite folgendermaßen befestigt: an den Enden des Kupferröhrchens sind Röhrchen aus Jenaer Einschmelzglas mit Schliffen aufgekittet, der Wollastondraht ist in dem einen der Röhrchen unter Zwischenschaltung eines dickeren Platindrahtes eingeschmolzen, am anderen Ende ist er an der Wolframspirale einer Glühlampe (c) befestigt, die ihrerseits wieder mit einem im Glas direkt verschmolzenen, dickeren Platindraht verbunden ist. Parallel zu der Wolframspirale liegt ein feiner, ungespannter Silberdraht (d), der die Platindrähte gut leitend verbindet. Im Rohr (e) befindet sich ein Kupferdraht, der die Verbindung mit dem zweiten Ende des Heizdrahtes herstellt. Dieser ist bei (f) mit dem Kupferdraht verlötet, die Lötstelle ist durch eine Glaskappe, die durch Gummischlauch mit der Zelle verbunden ist, geschützt. Die Kapillare (g) vermittelt die Zu- und Abführung der zu messenden Gase. Die Zelle befindet sich in einem mit Eiswasser gefüllten Dewargefäß, durch das zur Rührung ein Luftstrom geleitet wird.

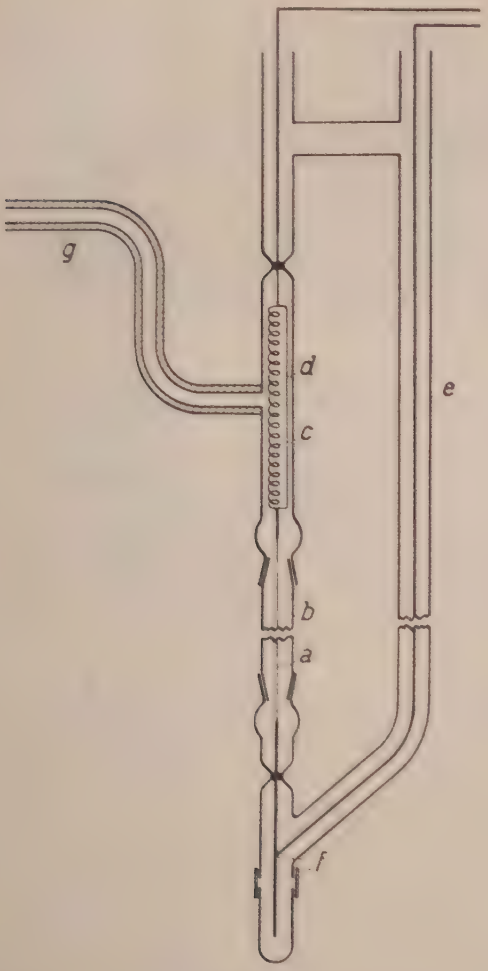


Abb. 1.
Mikrowärmeleitfähigkeitszelle (Maßstab 1 : 1).

Die Anordnung der elektrischen Apparatur ist folgende (Abb. 2): der Strom wird einer Batterie von sechs Akkumulatoren mittlerer Kapazität entnommen. Die Zelle Z ist ein Teil einer

Wheatstone'schen Brücke A, B, C, Z. A, B sind fixe Widerstände von bekannter Größe. C ist ein Stöpselwiderstand, ihm ist ein hochohmiger Stöpselwiderstand D parallel geschaltet, um eine Messung auf 0,01 Ohm zu ermöglichen. Die Variation des Heizstromes erfolgt durch den vorgeschalteten Schiebewiderstand (E). Gemessen wird die Spannung durch Kompensation mit Hilfe eines Kompensationsapparates, der in der Zeichnung durch Me (Meßdraht), Ne (Normalelement) und Ak (2 Volt Akkumulator) angedeutet ist. Für Widerstands- und Spannungsmessung wird dasselbe Galvanometer G als Nullinstrument (Zeigergalvanometer von 10^{-7} A/Skalenteil hinreichend) benützt.

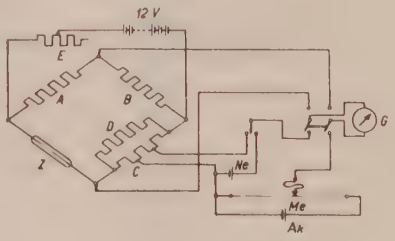


Abb. 2.
Schaltschema.

Die Wärmeleitfähigkeit ist von Drucken von einigen mm Hg aufwärts druckunabhängig. Praktisch beträgt bei der Methode von Schleiermacher und der von uns gewählten Temperaturdifferenz von 30° C die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zwischen 200 und 300 mm Hg noch 0,08% pro mm Hg, was durch empirische Eichung bei einigermaßen genauer Druckablesung berücksichtigt werden kann. Man könnte das druckunabhängige Gebiet zu kleineren Drucken ausdehnen, wenn man die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ zwischen Bad und Draht verkleinern würde, was aber nur bis zu den Grenzen, die durch die Temperaturschwankungen des Bades und des Drahtes gegeben sind, möglich ist.

Sammelreferat: Spektralanalyse.

Von

Fritz Pavelka und Herma Molterer.

(Chem. Laboratorium der Radiowerk E. Schrack A.-G., Wien.)

(Eingelangt am 22. Oktober 1934)

Die Entwicklung der Spektralanalyse in den letzten zwei Jahrzehnten hat zu einer Methodik geführt, die in ihrem Wesen durchaus mikrochemisch ist. Trotz der relativ kurzen Zeit liegen bereits derart viel diesbezügliche Arbeiten vor, daß eine lückenlose Anführung derselben, sowie eine vollständige Schilderung der Entwicklung der Spektralanalyse im Rahmen eines Sammelreferates nicht möglich wäre; es soll deshalb versucht werden, einen Querschnitt, besonders jener Fortschritte der letzten Zeit zu geben, die den Mikrochemiker und Analytiker vor allem interessieren müssen.

Schon als Bunsen und Kirchhoff durch ihre klassischen Untersuchungen dem Chemiker ein neues Instrument für die chemische Analyse schufen, war es in der Absicht Bunsens gelegen, der Spektralanalyse ein möglichst breites Anwendungsgebiet in der Chemie zu sichern (1) [1]. Daß es Bunsen nicht gelang, seine Ziele in dem beabsichtigten Ausmaß durchzuführen, hatte verschiedene Gründe. Erstens waren die experimentellen Hilfsmittel damals noch so unvollkommen und blieben es noch lange Zeit, daß dies allein die Tatsache rechtfertigen würde, daß die Spektralanalyse in den ersten Jahrzehnten ihres Bestandes nicht den Platz ausgefüllt hat, der ihr ihrer Bedeutung entsprechend zugekommen wäre. Zweitens war es erst den Arbeiten einiger Autoren der letzten Zeit vorbehalten, die wissenschaftlichen Grundlagen der Spektralanalyse

[1] Die in Klammern beigefügten Buchstaben und Ziffern beziehen sich auf die gleichlautenden Bezeichnungen im Literaturverzeichnis am Ende des Sammelreferates.

soweit zu klären, daß diese eine Basis für eine umfassendere Einführung in die analytische Praxis abgeben konnten.

Als versucht wurde, die Spektralanalyse bei der Untersuchung von Mineralquellen und Mineralien zum Nachweis der Alkalien und der Erdalkalien zu verwenden, stand ihrer nutzbringenden Anwendung zunächst die zum Teil viel zu hohe Nachweisempfindlichkeit hinderlich im Wege (2).

So können zum Beispiel mittels der D-Linien noch 3.10^{-7} mg Natrium nachgewiesen werden. Damals erlaubten die physikalischen Hilfsmittel eben nur die Untersuchung der im sichtbaren Teil des Spektrums sehr linienarmen und übersichtlichen Spektra der Alkalien und der Erdalkalien (3). In den analytischen Laboratorien hat sich die spektroskopische Untersuchung der vierten und fünften Gruppe bis auf den heutigen Tag erhalten.

Wenn oben gesagt wurde, daß die allzu große Empfindlichkeit als störend empfunden wurde, so war dies im wesentlichen eine Folge der damals ganz ungenügenden Reinheit der verwendeten Analysenreagenzien. Erst die Anwendung mikroanalytischer Methoden für die Reinheitsprüfung von Reagenzien hat auf diesem Gebiet zu vorbildlichen Verbesserungen geführt, bis man in jüngster Zeit dazu überging, für spektralanalytische Zwecke spektrographisch geprüfte, beziehungsweise als rein befundene Präparate zu verwenden (A, B).

Gerade in den letzen zwei Jahrzehnten ist die qualitative Analyse innerhalb der analytischen Chemie ganz besonders gefördert worden; sie hat namentlich durch die Einführung der mikrochemischen Methodik wertvollste Anregungen erfahren. Den Fortschritten durch die Anwendung von Farb- und Fällungsreaktionen mit Hilfe von organischen und anorganischen Reagenzien ist aber naturgemäß aus optischen Gründen eine Grenze gesetzt, die größenordnungsmäßig bald erreicht sein dürfte. Darüber hinaus können Empfindlichkeit und Erfassungsgrenze nur durch prinzipiell neue Wege vergrößert werden. In der zunehmenden Nutzbarmachung katalytischer Reaktionen liegt der Anfang einer derartigen Entwicklung, deren Wert gegenwärtig noch gar nicht abgeschätzt werden kann. Die größten Schwierigkeiten liegen darin, daß die chemischen Reaktionen eine Funktion des Mediums sind und dadurch bei der Aufsuchung und Trennung gerade kleinster Mengen

so vielfache Störungen auftreten können, daß es bei sorgfältigem Arbeiten nötig erscheint, die Leistungsfähigkeit der Nachweismethode für jede vorliegende Aufgabe unter definierten Bedingungen nachzuprüfen. Trotzdem ist es unvermeidlich, daß kleine Spuren von Elementen ihrer Erfassung entgehen, da es unmöglich ist, die nötigen chemischen Anreicherungsverfahren auf jeden Fall für jedes Element durchzuführen. Denn so würde die qualitative Analyse einer komplizierteren Substanz in bezug auf Arbeitsaufwand und Zeit zu einer umfassenden wissenschaftlichen Arbeit.

Die chemische Analyse ist aber nie Selbstzweck, sondern nur Hilfsmittel und es muß daher das Ziel jeder Weiterentwicklung der analytischen Chemie sein, neben dem Materialverbrauch ganz besonders den Aufwand an Zeit auf ein Mindestmaß herabzusetzen. In diesem Sinne erscheint die Spektralanalyse den Anforderungen, die an eine vollkommene Methodik gestellt werden, sehr nahe zu kommen und sie hat die ungeheuren Bemühungen, die auf ihre Entwicklung und Durchbildung in den letzten zehn Jahren verwendet wurden, vollständig gerechtfertigt.

Die Spektralanalyse beruht auf der Tatsache, daß die Atome beziehungsweise Ionen der Elemente beim Übergang aus dem angeregten Zustand in den Normalzustand Licht ganz bestimmter und für das betreffende Element charakteristischer Wellenlänge emittieren. Zur Zerlegung dieses in bestimmter Weise zusammengesetzten Lichtes bedient man sich eines Spektralapparates. (Siehe die Kataloge von C. Zeiß, A. Hilger, Steinheil und Söhne, Schmidt u. Haensch, C. Leiß, R. Fueß u. a.)

Die wesentlichen Bestandteile eines solchen sind: Der Spalt, dessen Abbildung im Auge oder auf der photographischen Platte die Spektrallinien ergibt, ein oder mehrere Prismen, die die spektrale Zerlegung des Lichtes besorgen, ein Linsensystem, das zur optisch richtigen Abbildung des Spaltes dient. Als aufnehmendes Organ kommt entweder das menschliche Auge oder aber die photographische Platte in Betracht.

Der Spalt muß überaus sorgfältig gearbeitete Schneiden besitzen, diese müssen untereinander und mit der brechenden Kante des Prismas vollkommen parallel sein. Die Parallelführung der Backen, die symmetrisch bewegt sein sollen, wird mit einer Mikro-

meterschraube vorgenommen, die die Spaltöffnung auf Hundertel Millimeter abzulesen gestattet.

Optik und Prismen bestehen für die Beobachtung des sichtbaren Spektrums aus Glas, für die Benützung des ultravioletten Teiles aus Quarz, korrigierte Linsen hauptsächlich aus Quarz-Flußspat-Kombinationen. Die für die Analyse zu verwendenden Apparate sind heute fast durchwegs Quarzspektrographen.

Die visuelle Betrachtung erfolgt mittels eines Fernrohres. Ein Fadenkreuz oder eine von außen zu beleuchtende Marke erleichtern eine Fixierung und Bestimmung der Wellenlänge von beobachteten Linien. Die Bestimmung der Wellenlänge kann auf verschiedene Arten erfolgen:

1. Es wird mit dem Spektrum gleichzeitig eine beliebige Skala beobachtet, deren Teilung mittels eines bekannten Spektrums in Beziehung zur Wellenlänge gebracht und damit geeicht wird. Diese Wellenlängenkurve gestattet nun eine graphische, oder genauer, eine rechnerische Interpolation der Wellenlängen beliebiger beobachteter Linien.

2. Bei einer Reihe von Spektralapparaten (der Firma Hilger) mit 90°iger Ablenkung wird das Prisma durch eine Mikrometerschraube gedreht und dadurch die zu bestimmende Linie mit dem Fadenkreuz zur Deckung gebracht. Die Wellenlänge wird nun von einer geeichten Skala, die spiralig auf der Mikrometerschraube angebracht ist, direkt abgelesen.

3. Bei einigen Apparaten (z. B. von Zeiß, Hilger) finden sich direkt in $\mu\mu$ geeichte Skalen, die das Arbeiten mit solchen Instrumenten wesentlich erleichtern.

Die visuelle Methode hat ein sehr beschränktes Anwendungsgebiet. Direkt zu beobachten ist das sichtbare Spektrum, das Ultraviolett wird der visuellen Auswertung durch Einlegen einer Platte aus Uranglas an Stelle der Mattscheibe zugänglich (63). Man beobachtet auf dieser die durch das Ultraviolett angeregte Fluoreszenz. Die visuelle Beobachtung wird sich darauf beschränken, einen allgemeinen Überblick über ein erzeugtes Spektrum zu erhalten oder den qualitativen Nachweis von Elementen mit linienarmen Spektren im sichtbaren Gebiet zu führen. Nachteilig ist hiebei, daß die Emission des Spektrums während der ganzen Beobachtungsdauer, also durch längere Zeit, aufrecht-

erhalten werden muß, was zum mindesten einen größeren Substanzverbrauch bedeutet, und daß die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die verschiedenen Bereiche des Spektrums stark wechselt.

Der visuellen Methode unbedingt vorzuziehen ist das Photographieren des Spektrums. Zu diesem Zweck erhält der Spektralapparat an Stelle des Fernrohres eine photographische Kamera. Die Platte ist gegen die Achse infolge der stärkeren Brechbarkeit der kurzwelligen Strahlen geneigt. Bei vielen Apparaten werden besondere, dünne Platten verwendet, die gewölbt in die Kassette eingelegt werden.

Der wesentliche Vorteil der spektrographischen Methode liegt darin, daß die photographische Platte noch Lichteindrücke verarbeitet, die selbst dem akkomodierten Auge entgehen, und ganz besonders kann der zeitraubende Vorgang des Ausmessens von der Aufnahme getrennt beliebig genau durchgeführt werden. Außerdem kann die photographische Platte als jederzeit kontrollierbares Dokument aufbewahrt werden.

Die klassische Lichtquelle ist die Flamme, vorzugsweise die Leuchtgasflamme. In diese bringt man die Substanz auf einer Platindrahtöse, womöglich in der Form der Chloride, da diese die größte Flüchtigkeit zeigen. Die Emissionsdauer ist sehr kurz, das Leuchten unregelmäßig und man wird selbst bei einfachen qualitativen Feststellungen zu einer der folgenden Methoden greifen. Vor allem empfiehlt es sich, an Stelle der üblichen Brenner aus Metall Teclu-Brenner zu verwenden, bei denen das Brennerrohr und eventuell auch die Düse aus Quarz bestehen. Zur Erzeugung eines länger dauernden Spektrums bringt man um die Brennerdüse ein ringförmiges Schälchen an, in welche die mit Salzsäure angesäuerte Substanz und einige kleine Körnchen Zink gebracht werden. Die durch die Wasserstoffentwicklung zersprühte Flüssigkeit wird mit dem Gasstrom fortgeführt und erteilt der Flamme eine andauernde Färbung. Mit dem gleichen Vorteil verwendet man Brenner, bei welchen ein Zerstäuber die zu untersuchende Flüssigkeit dem Gasstrom oder der Verbrennungsluft in feinverteilter Form beimengt (Abb. 16 und 19; siehe 85; 71, 73, 75, 85). Sehr geeignet erwies sich auch eine Anordnung, bestehend aus starken Platindrähten, die zu einem dicht aneinanderliegenden

Bündel vereinigt sind. Sie tauchen mit dem einen Ende in ein Porzellanschiffchen mit der Substanz, die von Zeit zu Zeit nachgefüllt wird; das andere Ende reicht in die Flamme, in die die Untersuchungsflüssigkeit infolge Kapillarwirkung gleichmäßig nachwandert (119 a).

Für weniger flüchtige Substanzen muß man selbstverständlich die Flammentemperatur erhöhen. Man verwendet in diesem Falle ein Gas-Luftgebläse oder mit besonderer Wirksamkeit die Azetylen-Sauerstoff-Flamme (Abb. 15; siehe 85), welche die höchsten leicht erreichbaren Flammentemperaturen ergibt (6, 70—74, 78, 85, 99). Diese Art der Flammenanregung wird besonders bei der direkten Untersuchung von Mineralien gute Resultate liefern. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Anregung durch Flammen nur für einfache Spektren im sichtbaren Teil anzuwenden sein wird, das heißt, daß diese nur für den Nachweis der Alkali- und Erdalkalimetalle in Betracht kommen (30, 119 a, 125). Für die allgemeine Analyse werden zur Herstellung definierter Verhältnisse zusätzlich Maßnahmen ergriffen, auf die noch später eingegangen wird.

An elektrischen Anregungsmitteln stehen uns der Lichtbogen, der Abreißbogen, der Flammenbogen, der kondensierte Funke und der Hochfrequenzfunke zur Verfügung.

Der Lichtbogen wird im einfachsten Fall so erzeugt, daß man eine Gleichspannung (30—50 V) an größere Stücke des Untersuchungsmateriales, das in diesem Falle leitend sein muß, anlegt. Die Probe ist dabei in einem geeigneten Stativ, das eine Bewegung der Probestücke gegeneinander zuläßt, eingeklemmt (z. B. das Funkenstativ nach DE GRAMONT). Ist das Material nicht leitend (z. B. Minerale, dann verfährt man meist so, daß man die feingepulverte Substanz in die Aushöhlung eines Kohlestabes bringt, dem man als Gegenelektrode einen zweiten zugespitzten Kohlestab nähert (76). Der Bogen geht nun zum Rand der Kohle über, wobei die Analysenprobe oft schmilzt. Die hohe Temperatur des elektrischen Lichtbogens besitzt allerdings den wesentlichen Nachteil, daß unter Umständen leichter flüchtige Anteile im Anfang der Entladung herausdestillieren können und so beim längeren Betriebe des Lichtbogens manchmal schwer nachzuweisen sind. Es ist daher unbedingt notwendig, mit der Bogenentladung zugleich

auch die photographische Aufnahme beginnen zu lassen. Ebenso ist zu beachten, daß die Kohle, die fast durchwegs stark oberflächenaktiv ist, durch selektive Adsorption von Lösungsbestandteilen das Ergebnis einer Analyse unbrauchbar macht (15, 28).

Die Verwendung von Kohlen führt natürlich dazu, daß das Spektrum aller ihrer Verunreinigungen erzeugt wird. Man findet nahezu immer Silber, Bor, Barium, Beryllium, Calcium, Chrom, Kupfer, Eisen, Magnesium, Blei, Silizium, Strontium, Selen, Titan, Vanadin, Zink, wobei die Mengen einzelner Verunreinigungen in benachbarten Teilen ein und derselben Kohle um Zehnerpotenzen variieren können. Es gelingt, den größten Teil dieser Beimengungen zu entfernen, wenn man die Kohlen in einem elektrischen Ofen in einem Gemisch von 1 Teil Wasserstoff mit 3 Teilen Stickstoff auf 2800° erhitzt. Es destillieren dann alle Verunreinigungen ab, mit Ausnahme von Bor, Calcium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Silizium, Titan. Es wird daher von vielen Seiten vorgeschlagen, für eine Reihe von Verwendungszwecken, besonders zur Boranalyse Elektroden aus reinstem Elektrolytkupfer zu verwenden (s. a. 68).

Selbstverständlich kann die ausgehöhlte Kohleelektrode außer zur Aufnahme fester Substanzen auch zur Aufnahme von Lösungen dienen. Die Bogenentladung ist wohl als die spektroskopisch empfindlichste Entladungsart zu bezeichnen, wird aber durch starke Bandenbildung, hervorgerufen durch die Luftbestandteile und durch Wasserdampf, die wichtige Linien in einem breiten Bereich überdecken kann, gestört. Man kann eine scheinbare Schwächung der Banden durch Verwendung eines engen Spektrographenspaltes erzielen, wodurch sich überlagernde Linien getrennt werden und der Untergrund klarer erscheint.

Aus dem elektrischen Lichtbogen hat GERLACH den sogenannten Abreißbogen entwickelt (B, 19, 20, 111, 120). Dieser wird so erzeugt, daß man die beiden Elektroden bei angelegter Spannung zur Berührung bringt und wieder voneinander entfernt, bis der Bogen erlischt. Zu diesem Zwecke wird die untere Elektrode, die gleichzeitig das Probestück sein kann, fest eingespannt, während die obere Elektrode durch einen Motor vermittels eines Exzenters auf und ab bewegt wird. Durch Wahl einer geeigneten Unterbrechungszahl (8—10 in der Sekunde) wird eine Überhitzung der Probe und das damit eventuell verbundene Herausdestillieren ver-

hindert. Die Intensität des Abreißbogens, der mit 80 Volt Gleichstrom und 2—5 Ampère betrieben wird, kann vergrößert werden, indem man ihm eine große Selbstinduktion in Form einer Eisendrossel vorschaltet.

Der Abreißbogen kann auch zur Untersuchung von Lösungen verwendet werden, wenn man als untere Elektrode eine Lösungselektrode (siehe später) verwendet. Nur muß in diesem Falle die Lösung die Anode sein, während bei festen Elektroden die Polarität gleichgültig ist. Diese Methode liefert überaus scharfe Spektrallinien, die sich aus diesem Grunde selbst bei kleiner Intensität auch innerhalb von Banden gut erkennen lassen.

Flammenbogen nennt man die Sekundärentladung eines Hochspannungstransformators unter Weglassung von Kapazität und Selbstinduktion (A, B, E, 112, 120). Er ist besonders vorteilhaft für die Untersuchung von Lösungen, da er in diesem Falle an Nachweisempfindlichkeit selbst den kondensierten Funken übertrifft. Die große Wärmeentwicklung erfordert eine gute Kühlung der Flüssigkeitselektrode, die aus einem Kupferblock, in den ein Platinnäpfchen eingelassen ist, besteht. Das Ganze befindet sich in einem Trichter, der mit einer Wasser-Eismischung beschickt ist (Abb. 8). Auch hier muß die Flüssigkeit bei Verwendung von unterbrochenem Gleichstrom Kathode sein. Die Stromstärke soll 15—20 mA betragen. Störende Banden treten nur auf, wenn die Probe viel organische Bestandteile enthält. Man kann auch geschmolzene Salze untersuchen, wenn man diese nach Gerlach in ein Schälchen aus Eisenblech bringt, über einem Brenner schmilzt und in die Funkenstrecke bringt, wo die Substanz durch die Stromwärme flüssig erhalten wird. Nicht oder schwer schmelzende Substanzen (Mineralien) führt man in geschmolzenem Kalium-Natrium-Karbonat oder in einem eutektischen Gemisch leicht schmelzender Salze der Analyse zu (23). Trotz der großen Nachweisempfindlichkeit ist die Methode für feste Substanzen infolge der großen Bandenintensität wenig geeignet.

Der kondensierte Funke wurde insbesondere durch die Arbeiten A. de Gramonts in die spektralanalytische Praxis eingeführt. Er wird erzeugt, indem man eine Wechselspannung mittels eines Transformators auf 10000—15000 V hinauftransformiert. Die Stromstärke im primären Kreis wird auf ca. 1,3 A gehalten.

Parallel zur Sekundärseite wird eine Kapazität von 2000 cm geschaltet, in Serie eine Selbstinduktion bestehend aus 50 Windungen mit einem Durchmesser von 6 cm (Abb. 1). Die Funkenstrecke besteht aus zwei Kohlestiften; der untere ist zur Aufnahme der Substanz ausgehöhlt. Die beiden Kohlen werden in einem Stativ gehalten, das neben der Auf- und Abwärtsbewegung auch eine seitliche Verschiebung der Elektroden gestattet. Dadurch wird die Justierung des Funkens ungemein erleichtert. Da die Anregungsbedingungen in wesentlichem Maße von der Größe der verwendeten Kapazität und Selbstinduktion abhängen, wurde von O. Feussner eine Anordnung beschrieben, die eine Variation sowohl der Kapazität als auch der Selbstinduktion zuläßt (Abb. 2: 81—83). Wei

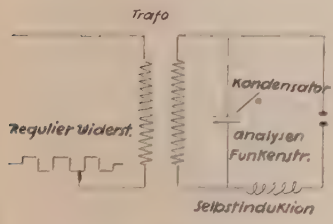


Abb. 1.

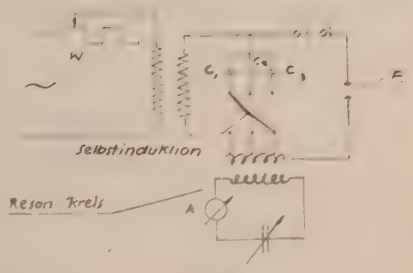


Abb. 2.

ters ist bei dieser Anordnung ein Resonanzkreis angekoppelt zu folgendem Zwecke: Die Funkenentladung ist kein singulärer Vorgang, sondern es treten nach dem ersten Spannungsdurchbruch gedämpfte Schwingungen auf. Nun sind die Anregungsbedingungen in der durch Funken bereits ionisierten Bahn andere, das heißt, die Anregungsbedingungen durchlaufen vom Einsetzen der Schwingung bis zu deren Abreißen eine Reihe verschiedener Zustände. Der erwähnte Resonanzkreis entzieht nun dem Schwingungskreis Energie, wodurch die Schwingung nach jedem Funken nach längstens drei Halbwellen stillgelegt wird und so die geänderten Anregungsbedingungen der fortgesetzten Entladung vermieden werden.

An Stelle der Kohlen können selbstverständlich Probestücke von Metallen und Legierungen direkt in das Stativ eingespannt und so der Untersuchung zugeführt werden.

Besonders zur Untersuchung tierischer und pflanzlicher Präparate wurde der Hochfrequenzfunken verwendet (B, 111, 119, 120). Er wird erzeugt, indem man eine hochfrequente Schwingung wie im Falle des kondensierten Funkens induktiv auf einen zweiten Schwingungskreis überträgt, in welchem sich die Analysenfunkenstrecke befindet.

In folgender Abb. 3 ist die Anordnung von GERLACH wiedergegeben, die sich in unzähligen Fällen an Materialien verschiedenster Herkunft aufs Beste bewährt hat. Das Wesentliche der Konstruktion ergibt sich aus dem Schaltschema von selbst. Besonders sei noch auf die überaus günstige Durchbildung der Hochfrequenzfunkenstrecke hingewiesen. Im Gegensatz zu anderen Anordnungen, bei denen das Präparat auf einer metallischen Elektrode auf-

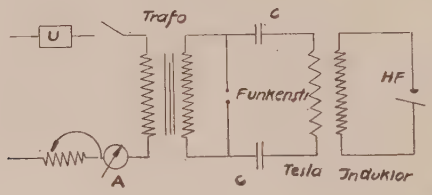


Abb. 3.

liegt, was zu Störungen durch Linien der Elektrodensubstanz führt, bildet GERLACH seine Elektrode nach Abb. 4 aus. Auf einem Kugelgelenk zwecks leichterer Einstellung ist eine Aluminiumplatte 5×8 cm angeordnet. Auf diese wird mit einem Tropfen Glyzerin eine Glasplatte 9×12 angebracht. Das Präparat wird nun auf einem Stückchen Filtrierpapier auf die Mitte der Glasplatte gebracht; das Filtrierpapier ist der Leitfähigkeit halber mit 10%iger Natriumnitratlösung getränkt. Vor der Aufnahme wird das Präparat selbst mit einem Tröpfchen spektralanalytisch geprüfter Salzsäure befeuchtet. Der Stromdurchgang erfolgt bei dieser Elektrode nur kapazitiv. Als Gegenelektrode dient ein 0,3 mm dicker Platin- oder Golddraht (68). Beide Elektroden werden in das bereits erwähnte Funkenstativ eingespannt.

Der Hochfrequenzfunke kommt in bezug auf Nachweisempfindlichkeit dem elektrischen Lichtbogen am nächsten, vermeidet aber

dessen wesentlichste Fehler: die Banden, die hohe Temperatur und die Schwierigkeit reine Elektroden herzustellen. Er bietet dem Analytiker die größte Linienintensität bei kleinster Bandenintensität (44, 120).

Es wurde auch vorgeschlagen, die Flamme durch Kombination mit einer elektrischen Anregungsart zu verbinden, u. zw. wurde einerseits empfohlen, einen elektrischen Lichtbogen durch eine Leuchtgasflamme zu leiten, der die Substanz zerstäubt zugeführt wurde, andererseits wurde bei einer anderen Flammenanordnung

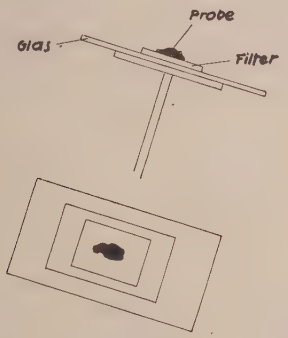


Abb. 4.

ein kondensierter Funke zwischen Wolframelektroden in der Flamme erzeugt (Abb. 18; 78, 99). Zweck dieser Maßnahme, der auch zum Teil erreicht wurde, war die Schwächung der Wasser- und Zyanbanden.

Zwischen Lichtquelle und Spalt wird eine Kondensorlinse angebracht, doch ist zu bemerken, daß die Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt keineswegs die Empfindlichkeit eines Nachweises erhöht. Die Abbildung der Lichtquelle kann dazu benützt werden, um die Anregungsbedingungen längs einer Entladung, z. B. beim Gleichstrombogen an der positiven Elektrode — in der Mitte des Bogens — an der negativen Elektrode, zu studieren.

Für die qualitative Analyse erweist sich eine Stufenblende nach Abb. 5 als vorteilhaft. Man photographiert in a das Spektrum der unbekannten Substanz und überlagert ihr durch die stufenförmig angeordneten Öffnungen die Spektren der in der Probe

vermuteten Elemente. Man kann so die Identität zusammengehöriger Spektra einfach und ohne die langwierigere Vermessung durchführen (39, 54). Für die Herstellung der Eichplatten für die quantitative Analyse nach A. DE GRAMONT verwendet man eine Blende nach Abb. 6, wobei in A das Spektrum der Kohle, in den vier Schlitzen die Spektren der Substanz von 1% bis 0,001% aufgenommen werden. Die Verwendung von Blenden ist unbedingt einer Verschiebung der Kassette vorzuziehen, da die Kassettenführung schwerlich jene Präzision aufweisen kann, die bei der Auswertung der Spektren erzielt werden muß.

Als Plattenmaterial verwendet man panchromatische Platten, meist wohl die Silbereosinplatte von Perutz oder Agfa Orange, wegen ihres überaus feinen Kornes. Es ist selbstverständlich, daß

Abb. 5.

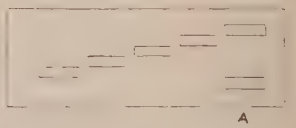


Abb. 6.

das Entwickeln und Fixieren besonders für quantitative Zwecke immer unter genau gleichen Bedingungen zu erfolgen hat.

Die photographische Platte wird für das Ultraviolett unter 2400 Å in steigendem Maße immer weniger empfindlich, als Folge einer zunehmenden Absorption der Strahlung durch die Gelatine der photographischen Schicht. Man kann nun die Platten für das kurzwellige Ultraviolett durch Verreiben eines Tropfens Maschinenöl oder Paraffinöl mit dem Finger sensibilisieren. Vor dem Entwickeln muß das Öl mittels Alkohol vollständig entfernt werden (60).

In der qualitativen Analyse ist die spektralanalytische Methodik befähigt, Fragestellungen zu beantworten, die der normalen chemischen Analyse unzugänglich sind. Es wäre verfehlt zu sagen, daß die qualitative Spektralanalyse in allen Fällen die chemische Analyse an Einfachheit und Raschheit der Durchführung übertrifft. Nur soweit heute bereits methodische spektralanalytische Untersuchungen über bestimmte Systeme vorliegen, können qualitative Aufgaben auf relativ einfache Weise, vielleicht mit nur we-

nigen photographischen Aufnahmen gelöst werden. Das Spektrum eines vorhandenen Elementes ist nicht vollständig unabhängig von dem Medium, in dem es sich befindet (69, 78). Sofern also Untersuchungen über eine bestimmte Gruppe gleichzeitig vorhandener Stoffe noch nicht vorliegen, sind oft sorgfältige Untersuchungen von mit reinsten Substanzen hergestellten Kombinationen bekannter Zusammensetzung notwendig, die in diesem Falle allein Aufschluß zu geben imstande sind über Fehlerquellen, Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit der Methode. Dies ist aber durchaus kein Nachteil der chemischen Methode gegenüber. Wenn es sich einmal um den Nachweis von Verunreinigungen in geringster Konzentration oder um den Nachweis kleinster absoluter Mengen (γ oder Bruchteile davon) handelt, sind ja auch oft chemische Methoden nicht ohne weiteres anwendbar, denn die Angaben der Empfindlichkeit neben den augenscheinlich als störend wirkenden Elementen haben nur relativen Wert, da sich das ganze Reaktionsbild in unglaublichem Maße verschieben kann, wenn sich die auf das betreffende Element zu analysierende Substanz wesentlich ändert. Doch ist es praktisch undurchführbar, schon bei der Ausarbeitung eines neuen Nachweises alle überhaupt möglichen Kombinationen ins Auge zu fassen. Darauf wird bei der Anwendung von chemischen Nachweisen, wie zugegeben werden muß, oft viel zu wenig Gewicht gelegt, worauf so manche Mißerfolge zurückzuführen sind.

Dennoch können spektralanalytisch Resultate erzielt werden, wie sie auf keine andere Weise zu erhalten sind (Taf. I, Fig. 1 a). Dies gilt sowohl in bezug auf die absolute Menge des aufgewendeten Materiales als auch auf die oft verblüffend geringen erfaßten Mengen des gesuchten Stoffes (10 a, 11, 12, 13, 15, 17). Dadurch wird die Analyse eines Gegenstandes möglich, ohne daß ihm Substanz in wesentlichen Mengen entnommen werden muß, bzw. die Analyse ist an unglaublich winzigen Proben, wie metallischen Aufdrucken, millimetergroßen tierischen oder pflanzlichen Organen ohne weiteres möglich. So werden der analytischen Chemie manche Probleme zugänglich, die bei Anwendung der chemischen Methodik infolge des Materialbedarfes oder der Notwendigkeit, das Untersuchungsobjekt unversehrt zu lassen, einer Lösung nicht zuzuführen sind. Nicht ohne Bedeutung ist es, daß das Spektrogramm

ein bleibendes Beweismittel darstellt, das in strittigen Fällen jederzeit einer Nachprüfung unterworfen werden kann.

Der Nachweis der Metalloide ist sehr schwierig zu führen, es werden sich daher die folgenden Ausführungen im Wesentlichen auf den Nachweis der Metalle beschränken (59, 62).

Ist eine zusammengesetzte Probe auf alle ihre Bestandteile zu untersuchen, geht man nach GERLACH, wie im folgenden beschrieben, vor, wobei die Auswahl der einzelnen Maßnahmen selbstverständlich sinngemäß in weiten Grenzen geändert werden kann (A. B). Man macht zunächst einige Aufnahmen mit ansteigenden Belichtungszeiten, wobei die kürzesten so gewählt werden, daß nur die stärkeren Linien der in größerem Maßstabe vertretenen Elemente erscheinen. Der Hauptbestandteil einer Probe wird sehr oft von vornherein bekannt sein und ist leicht durch das gleichzeitige Photographieren einer reinen Probe der betreffenden Substanz zu identifizieren. Zur Aufsuchung der Verunreinigungen werden Spektren der zu analysierenden Substanz unter Verschiebung der Kassette oder exakter unter Verwendung der beschriebenen Blenden photographiert. Ohne Veränderung der Anordnung photographiert man nun in die Zwischenräume das Spektrum der reinen Grundsubstanz unter Variierung der Belichtungszeit und sucht in jenem Spektrenpaar, bei welchem die Linien der Grundsubstanz gleich intensiv sind, alle Unterschiede zwischen beiden Spektrogrammen auf (F—L). Zur Bestimmung der Wellenlänge der Linien der Verunreinigungen interpoliert man mit einem Komparator zwischen benachbarten Linien der Hauptsubstanz (Taf. I, Fig. 1 a, 1 b; Taf. II, Fig. 1 c). Ist eine Linie eines Elementes indentifiziert, so kann man sich vorteilhaft der Tabelle im Atlas der letzten Linien von F. LÖWE bedienen, in welcher die nächste Linie angeführt ist, wodurch sich das Aufsuchen der zum Spektrum eines Elementes gehörigen Linien ungemein erleichtert (G). Finden sich die übrigen empfindlichen Linien des Elementes nicht, sucht man in KAYSERS Tabellen unter Berücksichtigung der möglichen Meßfehler jene Elemente auf, die in dem Bereich eine stärkere Linie geben und wiederholt dieses Verfahren (F). Sollte die Identität eines so festgestellten Elementes dennoch nicht ganz eindeutig sein, photographiert man über das Spektrum der Probe mit durch eine Schwalbenschwanzblende verkürztem Spalt das Spektrum des ver-

muteten Elementes. So läßt sich nun eindeutig die Koinzidenz der fraglichen Linien feststellen, wobei auch die relativen Intensitäten der Spektrallinien einen wichtigen Punkt für die Beurteilung abgeben.

Eine bequeme und rasche Methode zur Bestimmung der Zugehörigkeit von Linien zu einem Element ist das sogenannte R. U.-Pulver nach RYDE und JENKINS. Dieses Pulver enthält 50 Elemente in solchen Verhältnissen, daß nur ihre letzten Linien auftreten. Es lassen sich so unter Mitverwendung photographischer Vergrößerungen des Spektrums dieses Pulvers die Linien einer untersuchten Substanz identifizieren, ohne daß es nötig wäre, die Wellenlängen derselben zu bestimmen. In den Photographien (Adam Hilger Limited, London) sind die empfindlichen Bogenlinien folgender Elemente enthalten:

Li, Na, K, Rb, Cs,
Cu, Ag, Au,
Be, Mg, Ca, Sr, Ba,
Zn, Cd, Hg,
B, Al, Sc, Yt, La,
In, Tl,
C, Si, Ge, Sn, Pb,
Ti, Zr,
P, As, Sb, Bi,
V, Nb, Ta,
Cr, Mn, Fe, Co, Ni,
Mo, W, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Ein Mittel, die Auswertung einer größeren Anzahl von Spektrogrammen bequemer und rascher zu gestalten, liegt in der Projektion der erhaltenen Spektralaufnahmen. Bei Verwendung einer geeigneten Apparatur (besonders empfehlenswert ist die vertikale Projektion auf eine Tischfläche) können die Aufnahmen leicht, auch von mehreren Beobachtern gleichzeitig ausgewertet werden. Bei häufig wiederkehrenden, qualitativen und quantitativen Analysen können auf diese Weise besonders bequem einmal angefertigte Standardspektren zum Vergleich herangezogen werden. Das ermüdende Mikroskopieren beim Arbeiten mit dem Komparator, der allerdings nicht immer zu entbehren sein wird, fällt auf diese Art weg (56, 56 a).

Soll die Substanz bei der Untersuchung nicht erhalten bleiben, ist es bei kompliziertem zusammengesetzten Untersuchungsmaterial oft von Vorteil, chemische Methoden mit den spektralanalytischen sinngemäß zu verknüpfen (12, 17, 39, 46, 59, 98). Um eine größere Übersichtlichkeit des Spektrums zu erhalten, wird es sich meist darum handeln, die Probe durch Trennung in Gruppen aufzuspalten und die einzelnen Niederschläge bzw. Filtrate getrennt zu untersuchen. Die so entstandenen Filtrate können entweder in der Lösungsfunkenstrecke direkt untersucht werden, oder aber man konzentriert die in Lösung befindlichen Substanzen durch elektrolytische Abscheidung.

Eine solche Konzentrierung wird immer am Platze sein, wenn der Verdacht besteht, daß die Konzentration unter $10^{-5}\%$ gesunken ist, da dann sowohl der Lösungsfunken als auch der Abreißbogen versagt. Kohle ist wegen der ungleichmäßigen Verunreinigung als Material für die Abscheidungselektrode nicht zu brauchen. Man verwendet am besten zugespitzte Drähte von reinstem Platin, Gold oder Cadmium (68). Selbstverständlich muß das Elektrodenmaterial vor Verwendung spektrographisch geprüft werden. Zur elektrolytischen Abscheidung ist nicht immer eine Spannungsquelle erforderlich, es genügt in vielen Fällen die Potentialdifferenz gegenüber dem Elektrodenmaterial gemäß der Spannungsreihe. So scheiden Gerlach und Schweitzer Quecksilber an Zinn, Jolibois und Bossuet Gold an Wismut, Gerlach Rhodium an Kupfer ab (17, 18, 26, 27, 31). Bemerkenswert sind die auf diesem Wege erreichten Empfindlichkeiten: Es lassen sich in 1 ccm im Abreißbogen 0.5 γ Arsen, 0.05 γ Tellur, und, auf Kupfer niedergeschlagen, 0.05 γ Antimon nachweisen.

Dieselben Gründe, die eine chemische Trennung der Bestandteile einer Probe in Gruppen erfordern können (große Linienzahl, Koinzidenzen), veranlassen A. Schleicher eine elektrolytische Gruppentrennung vorzunehmen (17). Und zwar wird aus saurer Lösung bei 80—90° zunächst Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Arsen, Antimon, Zinn auf Kupfer oder Platin niedergeschlagen, darauf in stark ammoniakalischer Lösung bei höherer Spannung und großer Stromdichte Kobalt, Nickel, Cadmium und Zink. Mangan wird anodisch abgeschieden. Im Elektrolyten ver-

bleiben die Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom und die vorhandenen Erdalkalien und Alkalien.

Die elektrische Methode ist womöglich einer chemischen Trennung vorzuziehen, da sie mit einem Minimum an Chemikalien arbeitet und Fehler, wie Adsorption an Filtrierpapier und an Fällungen ausschließt (26, 53).

Wenn die Substanz metallischer Natur ist und nicht beschädigt werden darf, kommt nur die Analyse mit dem elektrischen Funken in Frage. Sonstige Stücke von Metallen und Legierungen werden entweder auf ihrer natürlichen Oberfläche oder besser auf frischen Bruchstellen abgefunkt. Getrocknete Niederschläge, Mineralproben

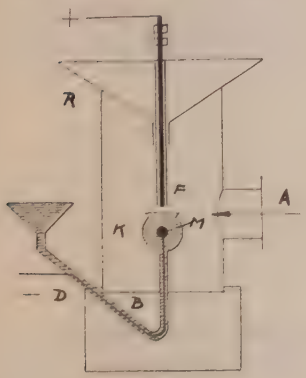


Abb. 7.

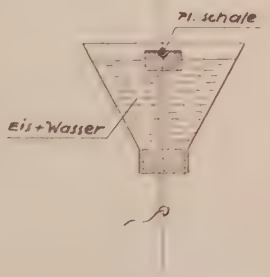


Abb. 8.

und Ähnliches werden der Funkenanalyse am besten so unterworfen, daß sie in einem kleinen Platinlöffelchen mit einem Aufschlußgemisch geschmolzen werden und die Schmelze dem Funken ausgesetzt wird (23). Eventuell muß während des Abfunkens der Platinlöffel mit einer Flamme erhitzt werden, um das Gemisch im Schmelzfluß zu erhalten. GERLACH vermengt pulverförmiges Untersuchungsmaterial mit Filterbrei, der mit Natriumchloridlösung getränkt wird und bringt ihn in der in Abb. 11 dargestellten Anordnung zur Untersuchung. Viele Elemente, wie Arsen, Selen, Tellur und Schwefel lassen sich sehr empfindlich nur im Bogen nachweisen. Man bringt zu diesem Zwecke das Aufschlußgemisch oder die gepulverte Substanz in eine Aushöhlung der unteren Kohle.

die selbstverständlich vor jeder Bestimmung spektrographisch geprüft werden muß. Lösungen von Salzen, Aufschwemmungen Emulsionen werden mit dem Funken in einer Lösungsfunkenstrecke untersucht. GERLACH verwendet zur Untersuchung von Lösungen Flüssigkeitselektroden nach Abb. 7—9 (A, B, III). In Abb. 7 ist die obere Elektrode ein Cadmiumstab, der zum Schutz gegen zerstäubte Flüssigkeit in ein Glasrohr eingeschmolzen ist. Die untere Elektrode besteht aus dem Einfülltrichter, in welchen bei D die Stromzuführung eingeschmolzen ist und der Kugel K, die oben eine kleine Öffnung trägt, an welcher sich eine kleine Flüssigkeitskalotte bildet, von der der Funke zum Cadmiumstab übergeht. Das Ganze ist in einem Schutzrohr aus Glas, das bei A ein Fenster besitzt, vor dem der Spektralapparat aufgestellt ist. Die überlaufende Flüssigkeit sammelt sich in der unten an-

Abb. 9.

gebrachten Schale. Abb. 8 ist die bereits beim Flammenbogen beschriebene Elektrode, sie ist wie die in Abb. 9 dargestellte hauptsächlich dort angebracht, wo starke Wärmeentwicklung zu erwarten ist. In Abb. 10 ist eine Flüssigkeitselektrode von LOMAKIN dargestellt, bei welcher der Funke zwischen zwei Flüssigkeitsflächen spielt (77): Die in die obere, dicht verschließbare Eprouvette eingefüllte Probe bildet an der kleinen Öffnung unten eine Kuppe, von der der Funke zum Meniskus der Flüssigkeit übergeht, die sich in dem Röhrchen befindet, das die untere Stromzuführung umgibt. Es soll so das Auftreten von Linien, die aus dem Material der zweiten Elektrode stammen, vermieden werden (s. a. 39, 52, 58, 69).

Was die erreichbare Empfindlichkeit anlangt, so wurde bereits erwähnt, daß die Nachweisempfindlichkeit eines bestimmten Elementes abhängig ist von den Begleitstoffen; ferner spielt die angewandte Analysenmethode, wie Funken, Bogen usw., eine Rolle.

Es seien daher zur Orientierung einige Werte aus der Literatur angeführt (15, 18, 20, 51, 53, 108, 114, 120).

In kondensierten Funken waren noch nachzuweisen: Strontium 0,0001 γ, Kalzium 0,001 γ, Mangan 0,001 γ, Lithium 0,01 γ, Tellur 1 γ, Thallium 0,1 γ, Arsen 1 γ; im Abreißbogen Thallium 0,001 γ, Mangan 0,1 γ.

Als elektrolytische Niederschläge waren noch nachzuweisen: Gold 1 γ, Silber 1 γ, Kupfer 0,1 γ, Blei 0,001 γ, Kobalt 1 γ, Nickel 5 γ, Eisen 0,1 γ, Chrom 0,01 γ, Mangan 0,0001 γ, Zink 0,01 γ.

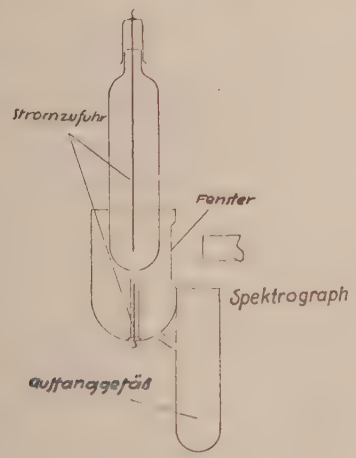


Abb. 10.

Nach Gerlach liegen die Erfassungsgrenzen der Schwermetalle je nach der Anregung bei 10^{-6} bis 10^{-8} g; dies bedeutet bei Verwendung der Flüssigkeitsfunkenstrecke und 1—2 ccm verdampfter Lösung eine Gewichtskonzentration von 10^{-5}%. Die hohe Empfindlichkeit hat natürlich auch Nachteile, da sich schon die wesentlichen Anteile des Staubes nachweisen lassen und es ist bei Analysen besonders darauf zu achten, daß Spuren von Kalzium und Magnesium, manchmal auch von Kieselsäure nicht aus der Probe herrühren müssen.

Ein wesentliches Anwendungsgebiet erschließt sich der qualitativen Spektralanalyse bei der fortlaufenden Kontrolle eines Reinigungsprozesses. Man hat hiezu die Spektren der Proben nur

unter möglichster Gleichhaltung der Bedingungen zu photographieren, sodaß die Schwärzung der Linien der Grundsubstanz gleich ist. Am allmählichen Verschwinden der Linien der Verunreinigungen kann man sich ein Bild vom Fortschreiten des Reinigungsprozesses machen. In diesem Falle kann jedoch nichts über die quantitative Seite des Prozesses ausgesagt werden.

Als Beispiel einer erfolgreichen Anwendung der spektralanalytischen Kontrolle eines Reinigungsprozesses sei auf die Herstellung chemisch reinsten Platins durch MEGGERS, KIESS und STIMSON hingewiesen (10 a, 68).

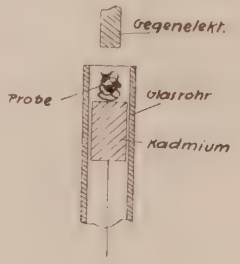


Abb. 11.

Eine besonders interessante Untersuchung dieser Art hat RUNHARDT durchgeführt (123). Er untersuchte Kalziumsalze, bei denen von HÖNIGSCHMID und Mitarbeitern abweichende Atomgewichte für das Kalzium gefunden wurden. Es ergab sich, daß der wechselnde Strontiumgehalt der untersuchten Kalziumsalze Ursache dieser Abweichungen waren und die durchgeführte quantitative Spektralanalyse ergab ein scheinbares Atomgewicht für das Kalzium, das mit den von HÖNIGSCHMID gefundenen Werten ausgezeichnet übereinstimmt.

Die spektralanalytische Prüfung ist selbstverständlich unerläßlich für die Untersuchung von Substanzen, die als Reagenzien bei der Vorbereitung von Material für die spektralanalytische Untersuchung dienen sollen (B).

Obwohl die im folgenden beschriebenen Methoden unter dem Namen quantitative Spektralanalyse zusammengefaßt werden, so gestatten sie nicht etwa eine unbekannte Substanz ihrer prozentuellen Zusammensetzung nach vollständig zu analysieren.

Dies sei mit Nachdruck hervorgehoben. Das Anwendungsgebiet für die quantitative Spektralanalyse liegt vielmehr in der Bestimmung von kleinen Beimengungen oder Verunreinigungen in einem bekannten Grundstoff. Dies ist aber nur scheinbar eine Einschränkung. Die chemische Analyse hat gerade bei der Bestimmung kleinster Beimengungen mit Schwierigkeiten zu kämpfen; bei der Beschreibung neuer diesbezüglicher Methoden ist es naturgemäß unmöglich, eine Überprüfung unter allen möglichen Bedingungen vorzunehmen und deshalb stößt gerade die quantitative Bestimmung von Spuren häufig auf sehr große Hindernisse. So kann beispielsweise bei Trennungen durch Fällen eines Bestandteiles das Ergebnis durch Adsorptionen, Peptisationen so verändert werden, daß weitgehende Abweichungen der Analysenresultate von der Wirklichkeit bestehen. Auch Farbreaktionen, die ohne vorangehende Trennung vorgenommen werden, scheinen oft gegenüber kolloiden Nebenreaktionen im Reaktionsmedium überaus empfindlich zu sein[1]. So kommt man zu Ergebnissen, die nur relativen Wert haben. Hingegen löst die moderne quantitative Spektralanalyse beliebige Probleme der Spurensuche von Metallen mit einer für die in Frage stehenden Menge mehr als hinreichende Genauigkeit, die nach den zuverlässigsten Angaben bei 10% der nachzuweisenden Menge liegt (30, 37, 42, 44, 45, 47, 69, 108, 113, 119 a, 125).

Es war bereits Lockyer und Hartley aufgefallen, daß das Spektrum eines Elementes immer linienärmer wird, wenn der Gehalt dieses Elementes in einer Grundsubstanz abnimmt. Es sind relativ wenige Spektrallinien, die bei geringen Konzentrationen eines Elementes noch emittiert werden. Von diesen verschwinden ganz bestimmte Linien bei definierten Konzentrationen. Die bei den kleinsten für chemische Untersuchungen in Betracht kommenden Konzentrationen noch vorhandenen Spektrallinien heißen „letzte Linien, empfindliche Linien, persistant lines (Hartley), sensitive rays und raies ultimes“ (De Gramont).

Von Bedeutung ist es dabei, daß die Linien immer in derselben Reihenfolge verschwinden. Stellt man sich eine Wellenlängentabelle irgend eines Elementes für sinkende Konzentratio-

[1] Nach im Gange befindlichen Untersuchungen.

nen desselben Elementes auf, erhält man für jede Konzentration eine Anzahl bestimmter Linien, deren Anwesenheit für die betreffende Konzentration charakteristisch ist.

Die Intensität der Spektrallinien nimmt natürlich immer bei fallender Konzentration ab. Es kann aber nicht vorausgesagt werden, ob der Zusammenhang der Intensität der Konzentration proportional ist, bzw. ob ein solcher für eine Linie festgelegter Zusammenhang auch für andere Linien desselben Spektrums besteht. Aus diesem Grunde ist es notwendig, Eichaufnahmen für jedes Element in den gewünschten Konzentrationsabstufungen herzustellen (L, 7, 8, 24). Diese schon HARTLEY, POLLOCK, LEONARD, DE GRAMONT bekannten Gesetzmäßigkeiten bildeten die Grundlage der quantitativen Spektralanalyse mit Hilfe der letzten Linien, die dann in den letzten Jahren durch die absolute Methode nach GERLACH abgelöst wurde. Nachdem von den genannten Autoren einige Jahrzehnte auf diesem Gebiete gearbeitet worden war, gelangte die Methode der letzten Linien erst im Kriege durch A. DE GRAMONT zu einiger Bedeutung, als es diesem glückte, Analysen komplizierter Legierungen, die kriegstechnisches Interesse hatten, durchzuführen. Es waren dies hauptsächlich legierte Stähle und vergütete Aluminiumlegierungen deutscher Herkunft.

DE GRAMONT hat zunächst nachgewiesen, daß die von ihm ausgebildete Art der Funkenentladung für Verbindungen wahre Dissoziationsspektren liefert und hat an dieser Entladungsart bei allen seinen Arbeiten festgehalten (4, 5, 5a, 6—8, 10). Im wesentlichen wird die DE GRAMONT'sche Anordnung zur Erzeugung des kondensierten Funkens noch heute verwendet. DE GRAMONT untersuchte die letzten Linien von 82 Elementen und hat das Ergebnis dieser Untersuchungen in einer Tabelle niedergelegt, welche die Grundlage für die Analyse nach dieser Methode bildet (L 7). Zur quantitativen Bestimmung eines Elementes verfuhr man folgendermaßen: man stellte sich Eichplatten mit dem Spektrum des gesuchten Elementes in abgestuften Konzentrationen, zum Beispiel 1%, 0,1%, 0,01%, 0,001% her und vergleicht das Spektrum der zu untersuchenden Probe mit den einmal hergestellten Eichplatten in bezug auf die noch vorhandenen Linien und kann so die Menge des gesuchten Stoffes auf eine Zehnerpotenz oder bei

enger gestuften Eichaufnahmen auch mit größerer Genauigkeit schätzen (23, 94). Sehr vereinfacht wurde das Aufsuchen der empfindlichen Linien durch den Atlas von F. Löwe, in welchem die für die Analyse wichtigsten Teile des Spektrums der hauptsächlichsten Elemente in den oben genannten Konzentrationen photographisch abgebildet sind (G, 24). Die Aufnahmen wurden mit dem Spektrographen für Chemiker mit Wellenlängenskala von Zeiss gemacht (als Beispiele siehe Taf. II, Fig. 2 und 3). Die linienarmen Erdalkalispektren können im sichtbaren Licht erzeugt werden und zeigen vielleicht am klarsten die Konzentrationsabhängigkeit des Spektrums bei großen Verdünnungen (Taf. III, Fig. 4 und 5).

Zur de Gramont'schen Methode ist zu bemerken, daß die zur Beobachtung gelangende Meßgröße die Intensität einer Linie, bzw. die sich ergebende Schwärzung der photographischen Platte ist. Diese ist aber eine Funktion der zur Verfügung stehenden Apparatur (4, 5, 5a). Auch ist das progressive Verschwinden einer Linie nicht unabhängig von der Einbettungssubstanz, da durch diese der Dampfdruck in der Entladung wesentlich bestimmt wird. Jene Grenzkonzentration, bei der die Linie verschwindet, muß für jede einzelne Linie experimentell bestimmt werden (A, B). Es war nun das Verdienst Gerlach's, unter Verwendung moderner Erfahrungen nachzuweisen, daß die Schwierigkeiten dieser Methode im Wesen erkannt und mehr oder weniger eliminiert werden können.

Die Untersuchungen Gerlach's ergaben, daß es unmöglich ist, eine Spektralanalyse ohne eigene Vor- und Hilfsuntersuchungen auf Grund von Tabellenangaben oder reproduzierten Spektren, die mit Hilfe einer anderen Apparatur gewonnen wurden, auszuführen (25, 120). Einer der wesentlichsten Erfolge der Gerlach-schen Untersuchungen war es, einen Weg zu finden, die Entladungsbedingungen so eindeutig festzulegen, daß sie auf jeder Apparatur genau reproduziert werden können. Erst so wird es möglich, das Ergebnis einer Untersuchung, wie Konzentrationsabhängigkeit einer Spektrallinie, Empfindlichkeit usw. beim Arbeiten auf einer anderen Apparatur ohne eigene Nachprüfung verwerten zu können. Es wurde somit eine Methode geschaffen, die mit Recht als absolute Methode bezeichnet werden darf (A, B).

Im folgenden sei das Wesen der GERLACH'schen Methode, die sich durch vollständige Unabhängigkeit von Belichtungszeit, Plattenempfindlichkeit und durch ihre Reproduzierbarkeit auszeichnet, skizziert: Da der subjektive Eindruck der Schwärzung einer Spektrallinie von dem Intensitätsunterschied gegenüber dem Untergrund abhängt, vergleicht GERLACH die Intensität einer Spektrallinie des Elementes, dessen Menge in einer Grundsubstanz bestimmt werden soll, mit einer auf demselben Untergrund befindlichen, möglichst benachbarten Spektrallinie dieser Grundsubstanz. Eine für gewisse Konzentrationen festgestellte Intensitätsgleichheit gilt aber nur für eine ganz definierte Art der elektrischen Entladung. Je nachdem die Entladung mehr Bogen- oder Funkencharakter hat, d. h. ob das Atom- oder Jonenspektrum vorliegt, können sich die Intensitätsverhältnisse der Linien eines Spektrums untereinander bedeutend verändern. Die Entladungsbedingungen sind nur eindeutig festgelegt, wenn das Spektrum unter Bedingungen erzeugt wird, daß zwei benachbarte Spektrallinien, die je dem Bogen-, bzw. dem Funkenspektrum angehören, intensitätsgleich werden. Ein solches Paar von Spektrallinien nennt GERLACH das „Fixierungspaar". Damit ist die Möglichkeit gegeben, eine beliebige Apparatur durch Änderung von Selbstinduktion und Kapazität im Funkenkreis auf jene Entladungsbedingungen einzustellen, unter denen ein Autor Untersuchungen durchgeführt hat, wodurch jede Eicharbeit wegfällt. Zur Durchführung einer Analyse nach dieser Methode sind also die Entladungsbedingungen so einzustellen, daß das Fixierungspaar intensitätsgleich wird. Unter diesen Umständen sind auch die Analysentabellen richtig. Diese Analysentabellen enthalten die sogenannten homologen Linienpaare, d. s. Paare von Linien der Grundsubstanz und der gesuchten Substanz, die für bestimmte Konzentrationen derselben intensitätsgleich werden. Es sei dies an der Skizze in Abb. 12 erläutert. Die Linien F und F_1 stellen das Fixierungspaar dar, die homologen Linienpaare für die verschiedenen Konzentrationen sind a—a′, b—b′, c—c′, d—d′. Die Frage, ob die Unabhängigkeit von den Entladungsbedingungen auch die Unabhängigkeit der Intensitätsgleichheit des homologen Paares von anderen Zusätzen der Grundsubstanz mit sich bringt, wurde von GERLACH eingehend geprüft und konnte in allen Fällen

bestätigt werden. Da bei diesen Untersuchungen auch nachgewiesen wurde, daß homologe Paare einer Legierung ihren Fixpunkt behalten, wenn die Legierung in Säure gelöst wird, ist es möglich, die beschriebene absolute Methode auch auf den Lösungsfunken anzuwenden; dadurch werden auch Salze der quantitativen Analyse zugänglich werden. Die Anwendbarkeit dieser Methode der homologen Linienpaare ist aber an folgende Bedingungen geknüpft: Es müssen vor allem genügend benachbarte Linien der Grundsubstanz und der Verunreinigung vorliegen, die ihrem Charakter und ihrer Intensität nach vergleichbar sind. Auch dürfen sie zur Vermeidung von Fehlschlüssen nicht mit Linien anderer möglicher Verunreinigungen koinzidieren. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so kann nach einem der beiden folgenden Verfahren die Methode der homologen Linienpaare dennoch angewendet werden, wenn man die Anzahl der Linien der Grundsubstanz oder der Verunreinigung künstlich vermehrt (B, E, 39, 61, 79, 112). Sind z. B. keine den Linien der Verunreinigung genügend benachbarte Grundsubstanzlinien vorhanden, so erzeugt man über das Spektrogramm der Probe das Spektrum einer Hilfssubstanz, die so gewählt werden muß, daß sie in dem gewünschten Bereich geeignete Spektrallinien besitzt. Es erscheint selbstverständlich, daß alle Linien dieser Hilfssubstanz im Vergleich mit den Linien der Verunreinigung genau so wirken, wie die Linien der Grundsubstanz, wenn man nur die Intensität des Hilfsspektrums in eine definierte Beziehung zur Intensität des Spektrums der Grundsubstanz bringt. Gerlach bedient sich zu diesem Zwecke der gleichen Methode wie bei der Fixierung der Entladungsbedingungen für die Methode der homologen Linienpaare, wobei er die Intensitätsgleichheit je einer Linie der Grundsubstanz und der Hilfssubstanz, die gegen Veränderung der Entladungsbedingungen möglichst beständig sind, als Kriterium benützt. Dieses Paar heißt Kopplungspaar. In der Abb. 13 ist dies schematisch dargestellt. Die Linie K_1 des Hilfsspektrums und die Linie K der Grundsubstanz sind das Kopplungspaar. Die Mengenbestimmung der Zusatzsubstanz erfolgt nun durch paarweisen Vergleich ihrer Linien mit den entsprechenden Linien der Hilfssubstanz. Gerlach verwendet z. B. für den Nachweis von Wismut in Blei als Hilfssubstanz das Zinn. Es ist auf diese Weise möglich, die Methode der

homologen Linienpaare praktisch auf jedes beliebige Elementenpaar auszudehnen, wenn man nur in der Lage ist, eine geeignete Hilfssubstanz für den bestimmten Zweck aufzufinden.

Fassen wir nun das Wesen der GERLACH'schen Arbeiten, so weit sie bisher angeführt wurden, zusammen, so ergeben sich als wesentliche Fortschritte die vollkommene Klarstellung der Bedingungen bei der Analyse, insbesonders bei der Entladung. Durch die Einführung der Fixierungs-, bzw. Kopplungspaare ergibt sich die Möglichkeit, jederzeit reproduzierbare Verhältnisse schaffen zu können, wodurch Analysen auf Grund von Tabellen (Tabellen der homologen Linienpaare) durchführbar werden (A, B, E, 16, 18, 19, 30, 34, 37, 39, 48, 60, 61, 126).

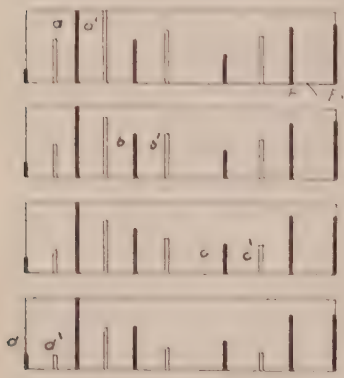



Abb. 12.

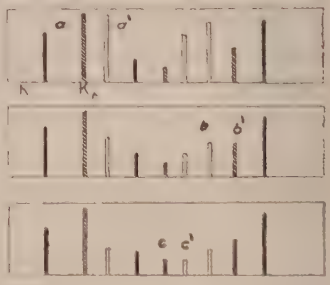


Abb. 13.

Es hat natürlich nicht an Bemühungen gefehlt, die Genauigkeit der quantitativen Analyse zu erhöhen, besonders dort, wo es nach der Natur der in Frage stehenden Spektren unmöglich ist, die Stufen der homologen Linienpaare genügend dicht zu legen. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Tendenzen ist die Festlegung der interessierenden Linienintensitäten durch photometrische Maßnahmen.

Für das sichtbare Gebiet ist die einfachste Methode die von BARATT, bei welcher das Licht zweier im Stromkreis hintereinandergeschalteter Funkenstrecken (Standardprobe und Untersuchungsmaterial), um 90° gegeneinander polarisiert, übereinander auf den

Spalt geworfen wird. Ein Nicol am Okular gestattet dann die Veränderung der Helligkeit beider Spektren, der Drehungswinkel ist die Grundlage zur Feststellung des Intensitätsverhältnisses. Als Eichung hat man eine Kurve festzulegen, die die Helligkeit einer Linie als Funktion der Konzentration im Vergleich zur Helligkeit der Linie bei der Standardsubstanz enthält. Der Fehler kann jedoch wegen der Schwierigkeit, die Helligkeit beider Funken gleichzuhalten, kaum unter 10% gedrückt werden.

Der letztere Übelstand wird in einer Anordnung von SCHEIBE und LIMMER vermieden, die zum Vergleich an Stelle des Spektrums einer Standardsubstanz Linien der Grundsubstanz zum Vergleich heranzieht. Zu diesem Zwecke wird das Spektrum durch ein Wollastonprisma in zwei senkrecht zueinander polarisierte Spektren geteilt. Durch Drehen des Wollastonprismas gelingt es,

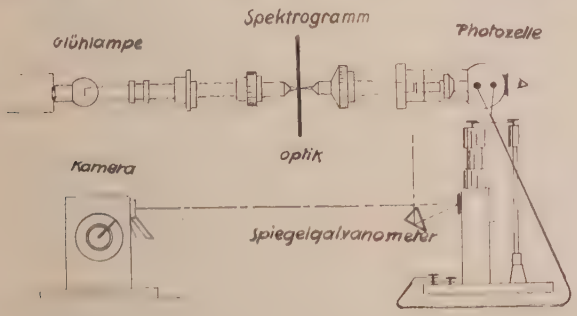


Abb. 14.

zwei benachbarte Linien in eine Gerade zu bringen. Wieder stellt man die gleiche Helligkeit beider Linien mit einem Nicol am Okular ein. Die Methode ist rasch durchführbar, die Genauigkeit liegt um 5% des Vorhandenen.

Gegenüber diesen Methoden bieten objektive Methoden viele Vorteile. Als typisches Beispiel eines objektiven Photometers sei das Photometer nach MOLL angeführt (Abb. 14). Eine starke Lichtquelle beleuchtet den Spalt S. Dieser Spalt wird durch eine Mikroskopoptik auf die Schicht der photographischen Platte, die das Spektrum trägt, abgebildet. Dieses Bild wird durch ein zweites Mikroskop auf ein Thermoelement übertragen, das einen

Thermostrom liefert, der als Maß für die Schwärzung dient (selbstverständlich kann die durchtretende Lichtmenge auf jede beliebige Methode photometriert werden, z. B. Photozelle, NICOL-sche Prismen u. ä.). Verbindet man das Thermoelement mit einem Spiegelgalvanometer, so kann man den Lichtstrahl auf einem passend fortbewegten Streifen lichtempfindlichen Papieres die Schwärzungskurve des gesamten Spektrums aufzeichnen lassen (Einwände bezüglich der Vergleichbarkeit der photometrisch erhaltenen Werte mit subjektiv erhaltenen: siehe in A. S. 99. und E. S. 122) (30, 33, 79, 85).

Abb. 15.

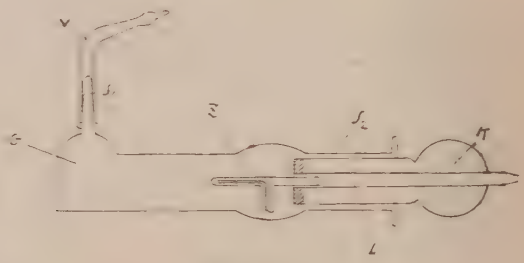


Abb. 16.

Im folgenden seien zwei Methoden zur quantitativen Analyse skizziert, die auf Photometrierung beruhen.

Für Fälle der analytischen Praxis, bei denen nicht der höchste Grad der Genauigkeit erreicht werden muß, setzt man an Stelle der Photometrierung eine Längenmessung (E). Man bringt zu diesem Zwecke dicht vor dem Spalt einen rotierenden Sektor mit logarithmischem Ausschnitt an (Abb. 17). Dieser Sektor bewirkt, daß die Linien von einem Ende zum anderen zunehmend logarithmisch belichtet werden. Die Länge der Spektrallinie ist dann proportional dem Logarithmus der Intensität und die Längendifferenz zweier Spektrallinien proportional dem Logarithmus des Intensitätsverhältnisses (48, 64, 127). Die Längenmessung erfolgt auf 0,1 mm

genau mit dem Meßmikroskop. Dies erlaubt eine quantitative Analyse in der Form, daß nach Einstellung der Entladungsbedingungen durch ein Fixierungspaar der Gehalt eines Zusatzes als Funktion des Längenverhältnisses eines homologen Linienpaares festgestellt wird. An Hand einer solchen Eichkurve ist dann bei der Analyse der gesuchte Wert abzulesen. Diese besonders in letzter Zeit häufig verwendete Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von 5—10% vom Gehalt (21, 22, 30, 36, 43, 44, 47, 49, 67, 69).

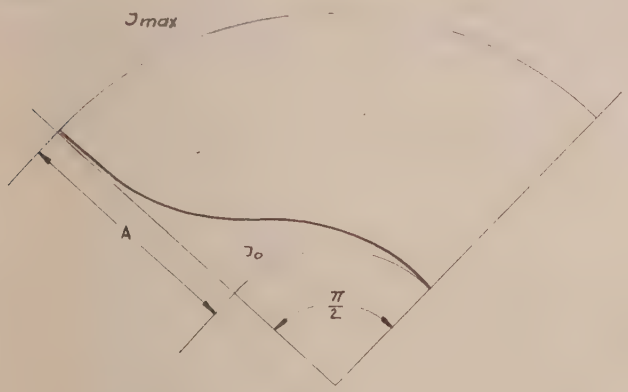


Abb. 17.

Diese Festlegung von Eichkurven vermeidet die Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse in beliebigen Prozentsätzen von G. Scheibe und O. Schnettler (37, 38, 40). Zur Ausführung dieser Methode müssen zwei Linien der Grundsubstanz bekannt sein, deren Intensitätsverhältnis von den Entladungsbedingungen möglichst unabhängig ist, sowie eine Linie der Zusatzsubstanz, die bei den Konzentrationen c_1 und c_2 mit den beiden Linien der Grundsubstanz je ein homologes Paar ergibt. c_1 und c_2 sind einmalig zu bestimmen und der Logarithmus der zugehörigen Intensität als Funktion der Konzentration aufzutragen. Die geradlinige Verbindung dieser beiden Punkte ergibt eine Eichkurve, aus der die jeder Intensität der Zusatzlinie zugehörige Konzentration ermittelt werden kann.

In der quantitativen und qualitativen Spektralanalyse in ihrer

heutigen Form steckt nicht nur die Möglichkeit, eine Aufgabe auch einmal auf eine andere Art zu lösen. Im Gegenteil, die Eigenart der Methodik gestattet es, Probleme zu bearbeiten, die auf anderen Wegen unzugänglich wären (93). So besteht die Möglichkeit, ohne nennenswerten Aufwand an Material, Lokalanalysen durchzuführen, wie sie anders nicht möglich wären. Inhomogenitäten, wie Einschlüsse schichtenweiser Aufbau, gleichförmige Zusammensetzung über ein größeres Stück, können durch punktweises Abfunken der Probe festgestellt werden (87, 88, 89, 91). Es gelingt z. B. ohne weiteres, auf Schliffen die wechselnde Zusammensetzung verschiedener Gefügebestandteile festzulegen (57). An Proben, die gebrochen wurden, kann man sehr leicht

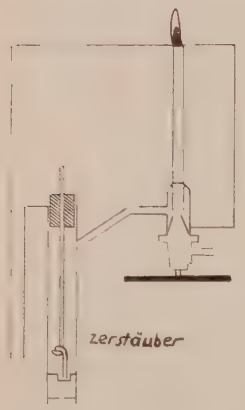


Abb. 18.

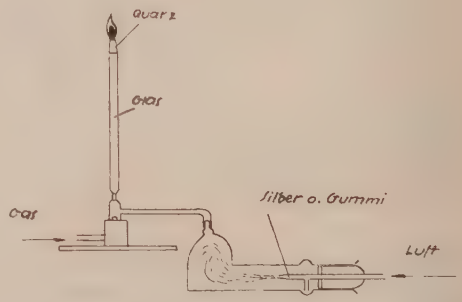


Abb. 19.

an den Korngrenzen abgelagerte Stoffe feststellen, indem man Spektren mit kurzer Belichtungszeit fortlaufend aufnimmt (48). Die an den Korngrenzen angereicherten Stoffe verraten sich dadurch, daß ihre Linien im ersten Spektrum am intensivsten sind, um in den folgenden Aufnahmen gegen einen konstanten Wert abzusinken. Diese Beispiele sollen nur zeigen, wie leistungsfähig die Methode in bezug auf die Differenzierung geometrisch kleinster Gebilde ist. Die auf diese Weise lösbaren Probleme der Metallographie sind nicht zu überblicken (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 23, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 41, 42,

44, 45, 46, 48, 51, 53, 55, 59, 61, 64, 65, 69, 80, 84, 85, 86, 90, 92, 120, 121, 122, 123, 124).

Die außerordentliche Bedeutung kleinster Mengen von Schwermetallen für biochemische Prozesse hat dazu geführt, nach solchen Methoden zu suchen, die nicht nur eine qualitative Analyse eines Organteiles gestatten, sondern vor allem Aufschluß geben über die genaue Lokalisation, der entweder im Körper von Natur aus vorhandenen oder aus irgendwelchen Gründen eingeführten Elemente. Da gerade Schwermetalle in der modernen Therapie eine ganz besondere Rolle spielen, erscheint es selbstverständlich, daß die spektralanalytischen Methoden auf dem Gebiete der Histochemie ganz hervorragende Erfolge aufzuweisen haben. Ihr Wert liegt hauptsächlich darin, daß sie es gestatten, mit geringstem Zeitaufwand verschiedene Teile desselben Organes, bzw. verschiedene Organe zu untersuchen. (12, 35, 84, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 103 a, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 119 a, 123.)

Die Methodik hat seit Beginn ihrer Anwendung auf biologische Probleme grundlegende Wandlungen erfahren. Die ersten Benützer der Spektralanalytik knüpften an die klassischen Untersuchungsmethoden von organischen Substanzen an: im zu untersuchenden Objekt wird die organische Substanz zunächst vollständig zerstört und in der resultierenden Lösung die fraglichen Elemente entweder durch elektrolytische oder durch chemische Fällung angereichert und diese Fällungen der Spektralanalyse zugeführt (99, 100). Weiterhin wurde versucht, den bei der Zersetzung von organischen Substanzen erhaltenen Brei oder die durch Trocknen und Glühen erhaltene Asche direkt der Untersuchung zuzuführen, meist in der Form, daß das vorbereitete Produkt in der Höhlung einer Kohleelektrode im Funken untersucht wird. Policard, Morel und Ravault machen den Versuch eines topochemischen Nachweises von Metallen direkt im mikroskopischen Schnitt. Dieser wird auf einer Platte von spektralreinem Gold oder Silber halb eingetrocknet und dann abgefunkt, wobei die Einstellung der Gegenelektrode mit Hilfe eines Mikroskopes auf eine bestimmte Stelle des Präparates erfolgt.

Gerlach verzichtet auf diese Art der unsicheren Lokalisie-

rungsmöglichkeit, er beschränkt sich auf die Analyse kleiner Gewebsstückchen als Ganzes, wodurch das Ergebnis, besonders in quantitativer Beziehung, an Zuverlässigkeit gewinnt. Er verwendet die beschriebene Hochfrequenzfunkenstrecke, das Organstückchen wird am besten in 90%igem Alkohol fixiert, den man vor der Aufnahme verdunsten läßt. Über den Vorgang bei der Aufnahme siehe GERLACH (B). Das Präparat wird meist mit Natriumnitrat befeuchtet, der verkohlte Rückstand nach dem Betupfen mit Salzsäure bis zum letzten Rest verfunkt. Für den Nachweis von Blei erwies es sich als sehr vorteilhaft, das Präparat auf dem Mikrotom zu zerschneiden und mit Schwefelsäure zu einem Brei zu verarbeiten.

Bei Untersuchung pflanzlicher oder tierischer Organe tritt die Überlegenheit der absoluten spektralanalytischen Methode besonders hervor. Der Materialbedarf ist minimal, es wird gewöhnlich mit ungefähr 1 mm^3 Substanz das Auslangen gefunden, wobei die Exaktheit durchaus ausreichend ist. Die Schnelligkeit der Durchführung läßt Serienbestimmungen zu, mit einem Zeitaufwand, der früher zur Vorbereitung eines Organes zur Analyse diente; dazu kommt noch die Überlegenheit gegenüber der rein chemischen Methode, durch das Wegfallen von Fehlerquellen.

Zur quantitativen Bestimmung von Elementen in biologischem Material hat sich die Methode der homologen Linienpaare bestens bewährt. Es werden in diesem Falle die Intensitäten der Linien des gesuchten Elementes mit der Intensität geeigneter Linien einer Hilfssubstanz verglichen, die in Form einer Salzlösung dem Präparat hinzugefügt wird. Nach GERLACH (loc. cit.) gestaltet sich eine quantitative Analyse nach der Methode der homologen Linienpaare wie folgt: 1—2 cm^2 große und 2—3 mm dicke Stücke werden durch zweimaliges Kochen im absoluten Alkohol entwässert, um sie für die Vergleichslösung aufnahmsfähig zu machen. Man trocknet hierauf unvollständig bis zum Auftreten einer schwammigen Konsistenz und bringt nun exakt 0,1 cm^3 der Vergleichslösung mit einer Mikropipette auf das Gewebsstück. Man dampft nun durch 15 Minuten im Trockenschranke ein, wobei die Lösung vollständig vom Präparat aufgenommen wird. Nun wird kurze Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Präparat auf der beschriebenen Hochfrequenzfunkenstrecke untersucht.

Nach 2—5 Minuten ist das Präparat (nach Befeuchten mit Natriumnitrat und Salzsäure) vollständig verfunkt.

Während die Nachweisgrenze bei Schwermetallen zwischen 1—0,01 γ liegt, ist die Empfindlichkeit bei der Analyse organischer Präparate nicht so groß, sie erreicht durchschnittlich 0,1 γ.

Literaturzusammenstellung.

Wie schon im ersten Absatz gesagt wurde, sollte im Vorliegenden nicht eine vollständige Aufstellung der Arbeiten auf spektrographischem Gebiet geliefert werden. Die Spektralanalyse ist auf dem Wege, sich in der analytischen Chemie den Platz zu erobern, der ihr zukommt. Es soll im folgenden eine Anzahl von Arbeiten angeführt werden, die entweder für die Entwicklung Bedeutung hatten, oder in ihrer Durchführung, beziehungsweise ihren Ergebnissen einen Einblick in die wandlungsfähige Methodik und die Leistungsfähigkeit der Spektralanalyse gewähren. Zu diesem Zwecke sollen auch Einzelheiten angeführt werden, die im allgemeinen Teil keinen Platz fanden.

A. W. Gerlach und E. Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1930 (Leopold Voß).

B. Walther und Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse. II. Teil. Leipzig 1933 (Leopold Voß).

C. H. Lundegardh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena 1929.

D. H. Lundegardh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. II. Teil. Jena 1934.

E. G. Scheibe, Chemische Spektralanalyse in: Physikalische Methoden der analytischen Chemie. I. Teil. Leipzig 1933.

Wellenlängentabellen:

F. H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente. Berlin 1926.

G. F. Löwe, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. Dresden und Leipzig 1928.

H. F. Twyman, Wavelength Tables for Spectrum Analysis. London 1931.

J. J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1924.

K. F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Wien 1911—1912.

L. A. de Gramont, Compt. rend. Acad. Sciences 171, 1106, 1920. Tabelle der letzten Linien.

1 Pogg. Ann. **110**, 160 (1859).
113, 337 (1861).
119, 1 (1863).
Ostwalds Klassiker, Nr. 72. Leipzig 1895.

2 KOBELL, Sitzungsber. Bay. Akad. **1871**, 73.
BUNSEN, Pogg. Ann. **1875**, 175, 230, 360.

3 Die Entdeckung des Cäsiums durch BUNSEN in den Mutterlaugen der Durckheimer Solquellen: BUNSEN und KIRCHHOFF, Pogg. Ann. **113**, 342 (1861), **119**, 1 (1863).

4 A. DE GRAMONT, Compt. rend. Acad. Sciences **159**, 5 (1914).
Allgemeine Beobachtungen über die letzten Linien der Elemente in verschiedenen Lichtquellen. Aus einer Reihe von Untersuchungen werden die folgenden Gesetzmäßigkeiten abgeleitet und an Hand der Ergebnisse erläutert. 1. Wenn die Linien eines Elementes in Lichtquellen verschiedener Temperatur nicht dieselbe Empfindlichkeit behalten, so sind die letzten Linien stets auch unter den empfindlichen Linien des kondensierten Funkens. 2. Je niedriger die Temperatur der Lichtquelle, umso langwelliger sind die Linien größter Empfindlichkeit. Für die meisten Elemente sind die letzten Linien in allen untersuchten Lichtquellen identisch, mit Ausnahme der Flamme, für die diese Regeln nur in ihrem heißesten Teile Geltung haben.

5 A. DE GRAMONT, Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 31 (1920).
Über die Spektren des direkten Bogens von Metallen mit ziemlich niedrigem Schmelzpunkt. Es wird am Lichtbogen zwischen Elektroden von Blei, Zink, Zinn, Cadmium, Antimon, Wismut, Magnesium, Aluminium einerseits und Kohlenstoff andererseits nachgewiesen, daß das Spektrum in Bezug auf das Auftreten und die Intensität der Linien deutlich von der den Bogen speisenden Stromstärke abhängt.

5 a A. DE GRAMONT, Ann. Chim. Phys. (8) **17**, 437 (1914).
In dieser Arbeit wird eine ausführliche Beschreibung der von G. verwendeten Apparatur gegeben.

6 A. DE GRAMONT, Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 1364 (1913).
158, 79 (1914).
Es wird eine Methode beschrieben, bei der eine Sauerstoff-Azetylenflamme zur Erzeugung des Spektrums verwendet wird. Die Spektren sind linienärmer als Funken- und Bogenspektren und daher übersichtlicher. Die Brauchbarkeit dieser Anordnung wird aus einer großen Zahl von Analysen, von Metallsalzen und besonders von kompliziert zusammengesetzten Mineralien erwiesen.

7 A. HEMSALECH und A. DE GRAMONT, Philos. Magazine (6) **43**, 287 (1922).
(6) **43**, 834 (1922).
Bemerkungen und Versuche über das Auftreten von Funkenlinien im Bogen. Es werden Spektren einer großen Anzahl von Elementen untersucht und die Messungen tabellarisch für den Quarz-, Uviol- und Glasspektrographen niedergelegt. Der Einfluß des den Bogen umgebenden Gases wird für Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd ermittelt.

8 A. DE GRAMONT, Compt. rend. Acad. Sciences **175**, 1025 (1922).
„Letzte Linien" und Spektralserien. Auf Grund eines reichen experimen-

tellen Materials wird nachgewiesen, daß die letzten Linien des Funken bzw. Bogenspektrums immer dem gleichen spektralen Typus angehören. Es werden die für die Analyse geeigneten Linien einer großen Anzahl von Elementen festgelegt.

9 A. DE GRAMONT, Chem. News **122**, 136 (1920).
Einige technische Anwendungen der Spektroskopie während des Krieges. Es werden Analysen mit einem Uviolglasspektrographen von legierten Stahlsorten deutscher Herkunft auf Chrom, Nickel, Vanadin, Wolfram, Bor durchgeführt. Im Kupfer wird Eisen und Kohlenstoff, im Handelsplatin Kupfer, Silber, Gold, Iridium, Rhodium, Palladium, Zink, Cadmium, Blei und Eisen nachgewiesen. In Aschen von Geweben und physiologischen Präparaten wird Zink als scheinbar immer vorhandener Bestandteil gefunden. Zur Durchführung ist zu bemerken, daß nichtleitende Stoffe in einem geschmolzenen Alkalisalz suspendiert werden.

10 A. DE GRAMONT, Compt. rend. Acad. sciences **175**, 1129 (1922).
Qualitative Untersuchung über das Linienspektrum des Vanadins in geschmolzenen Salzen. 0,01% Vanadin können in Salzen, Mineralien und Erzen nachgewiesen werden.
Siehe auch G. A. HEMSALECH. Philos. Magazine (6), **39**, 241 (1920).
(6), **40**, 296 (1920).
C. r. **169**, 915 (1920).
170, 44 (1920).

10a W. F. MEGGERS, C. C. KIESS, F. J. STIMSON, Sci. Papers Bur. of Stand. **18**, 325 (1922), Nr. 444.

11 J. R. GREEN, Nature **119**, 893 (1927).
Indiumnachweis in verschiedenen Zinnproben.

12 M. KLOSTERMANN, Naturwiss. **14**, 1116 (1926).
Nachweis kleinster Bleimengen in Organen auf chemischem und spektrographischem Wege.
Zum spektrographischen Nachweis kleinster Bleimengen wird das mit Natriumhypochlorit oder Brom gefällte Bleisuperoxyd durch ein Filter filtriert, das aus einer Kohle mit Längsbohrung und einem darin befindlichen Asbestpfropfen besteht. Nach dem Filtrieren wird der Pfropfen bis zum Rande hochgeschoben und die Kohle als Elektrode in der Funkenstrecke benützt.

13 R. ADAN, Bull. F. Ind. Chim. de Belgique, **5**, 447 (1926).
Untersuchung und Bestimmung der Verunreinigungen im Aluminium und in seinen Legierungen durch die Spektrographie.
Es werden quantitative Werte mit einer Genauigkeit erhalten, die die Ergebnisse des gewichtsanalytischen Verfahrens übertreffen. Besonders wird auf die Material- und Zeitersparnis eingegangen.

14 S. JUDD. LEWIS, Americ. Dyestuff Reporter **19**, 686 (1930).
Spektroskopische Untersuchung der Mineralbestandteile von Textilien.

15 Von V. M. GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern wurde der Spektrograph zur Lösung geochemischer Probleme in wirkungsvollster Weise herangezogen.

Es wurde eine Analysenmethode mittels des Kohlebogens entwickelt, die sich als „Göttinger Methode" besonders zur Mineralanalyse als sehr geeignet erwies. Die Leistungsfähigkeit der Methode gestattete es, die Untersuchungen einerseits auf ungemein niedrige Konzentrationen, andererseits auf chemisch schwer faßbare seltene Elemente auszudehnen (siehe Chem. Zentr.).

16 H. W. Brownsdon und E. H. S. van Someren, Journ. Inst. Metals **46**, 97 (1931).

Anwendung des Spektrographen zur Analyse von Nichteisenmetallen und Legierungen. Für Zusatzmetalle zu Messing und Bleilegierungen werden die Anwendungsmöglichkeiten und Leistungsgrenzen der spektrographischen Methode diskutiert und Tabellen der relativen Linienintensität als Funktion der Menge des Zusatzmetalles angeführt (siehe auch 126).

17 H. Schleicher, Ztschr. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 2 (1933).
Die im ersten Teil bereits erwähnte Methode zur elektrolytischen Trennung von Metallen in Gruppen wird beschrieben. Die Auswahl, der in Frage kommenden Linien, Erfassungsgrenzen, Grenzkonzentrationen werden besprochen und die schnelle Ausführung und Kontrollierbarkeit hervorgehoben. Die Methode besitzt bei einem Ausgangsvolumen von 10 ccm dieselbe oder eine höhere Empfindlichkeit als die chemische Tüpfelreaktion.

18 E. Riedl, Ztschr. anorg. Chem. **209**, 356 (1932).
Eine empfindliche Methode zum Nachweis von Arsen (2.10^{-8} g) Tellur (10^{-7} g) und Antimon wird angegeben. Eine Abscheidungsmethode gestattet die Grenze der Nachweisbarkeit noch zu erhöhen. Es können in 1 cm^3 Lösung noch 0,5 γ Arsen, 0,05 γ Tellur und 0,05 γ Antimon erfaßt werden. Überdies wird eine Tabelle zur quantitativen Bestimmung des Arsens angegeben.

19 W. Gerlach und R. Ruthardt, Ztschr. anorg. allgem. Chem. **209**, 337 (1932).
Neue Beiträge zur Methode der quantitativen und qualitativen Spektralanalyse. In dieser Arbeit wird als neue und in vielen Fällen besonders günstige Entladungsmethode zur Analyse von Metallen und Lösungen der Abreißbogen erkannt (siehe I. Teil). Die Tabellen der homologen Linienpaare gelten auch für den Abreißbogen. Es finden sich Angaben über den Nachweis von Kupfer in Blei, Blei in Platin, Silber und Antimon in Kupfer und von Kobalt, sowie über eine Gesamtanalyse von Platin.

20 W. Späth, Mh. Chem. **61**, 107 (1932).
Versuche über den spektrographischen Nachweis kleinster Substanzmengen. Es wird die Empfindlichkeit im Funken und im Abreißbogen verglichen und festgestellt, daß sich noch Substanzmengen von 10^{-9}—10^{-11} g nachweisen lassen. Als Erfassungsgrenzen im Funken werden angegeben z. B. 10^{-10} g Cadmium und Mangan, 10^{-9} g Lithium, 10^{-11} g Strontium, für den Abreißbogen 10^{-10} g Cadmium, 10^{-8} g Mangan, 10^{-9} g Tellur

und Thallium. Es werden Möglichkeiten diskutiert, wie diese Zahlen noch übertroffen werden können.

21 O. FINDEISEN, Ztschr. Metallkunde **25** (1933).
Eine Anordnung mit kondensiertem Funken und rotierenden logarithmischen Sektor nach SCHEIBE und NEUHÄUSSER wird beschrieben.

22 ORAN H. MILLER, Science Ind. photogr. (2) **3**, 81 (1932).
Mit Hilfe einer besonderen Optik wird eine logarithmische Lichtabstufung in der Längsrichtung des Spaltes hergestellt und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der Anordnung beschrieben.

23 A. DE GRAMONT, Compt. rend. Acad. Sciences **166**, 94 (1918).
Untersuchungen über das Linienspektrum des Titans und seine Anwendungen. Die Untersuchung wird vorgenommen, indem die Substanz auf einem Platinlöffel in Alkalikarbonat geschmolzen und abgefunkt wird. Es werden Anhaltspunkte für eine quantitative Bestimmung des Titans sowie zur Analyse von Mineralien gegeben.

24 A. DE GRAMONT, Compt rend. Acad. Sciences **171**, 1106 (1920).
Es werden Tabellen der empfindlichsten Linien der Funkenspektren des sichtbaren Gebietes und des Ultravioletts angeführt. Bezüglich der verwendeten Apparatur siehe Compt. rend. Acad. Sciences 66, 94. Wie schon erwähnt, bilden die letzten Linien die Grundlage der quantitativen Analyse nach DE GRAMONT.

25 W. GERLACH, Ztschr. anorg. Chem. **142**, 383 (1925).
Zur Frage der richtigen Ausführung und Deutung der quantitativen Spektralanalyse. Es wird die Unmöglichkeit erwiesen, eine quantitative Spektralanalyse auf allgemeine Tabellenangaben über die Intensität empfindlicher Linien im Zusammenhang mit der Konzentration zu gründen. Weiters werden die Grundzüge der beschriebenen (I. Teil) Methode der homologen Linienpaare entwickelt.

26 ED. BAYLE und L. AMY, Compt. rend. Acad. Sciences. **185**, 268 (1927).
Zum Nachweis von Gold, Silber, Blei, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Mangan, Zink wird empfohlen, das Metall elektrolytisch niederzuschlagen und dann der Funkenanalyse zuzuführen.

27 P. JOLIBOIS und R. BOSSUET, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 1297 (1925).
Das Aufsuchen von Spuren Gold durch Spektrographie. Es wird festgestellt, daß noch 10^{-4}% Gold nachgewiesen werden können, so daß die Kupellation bei der Untersuchung von Erzen umgangen werden könnte. Zur Anreicherung von Gold in verdünnten Lösungen wird es entweder an einer Wismutkathode elektrolytisch abgeschieden, oder nach Zusatz von Quecksilber-, bzw. Wismutsalzen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid niedergeschlagen.

28 K. KELLERMANN und O. SCHLIESSMANN, Metallbörse **17**, 1069 (1927).
Quantitative spektrographische Analyse von Edelstählen. Es werden für Wolfram, Vanadin, Zinn, Kobalt, Molybdän und Chrom die Spektren im sichtbaren Gebiet aufgenommen und neue empfindliche Linien ermittelt. Es wird gezeigt, daß der Einfluß der verwendeten Kohle in Bezug auf auftretende Absorptionserscheinungen nicht zu vernachlässigen ist.

29 F. Löwe, Fortschr. d. Min. Kristallogr. Petrogr. **12**, 220 (1927).
Über Spektralanalyse von Mineralien.

30 H. Lucas, Physikal. Ztschr. **31**, 803 (1930).
Zur quantitativen Spektralanalyse der Alkalien. Wegen der Linienarmut des Spektrums dieser Elemente ist die Methode der homologen Linienpaare nicht anwendbar, sondern es wird als Kennzeichen einer bestimmten Konzentration an Stelle der Intensitätsgleichheit zweier Linien das Intensitätsverhältnis unter Verwendung von Stufenblenden und eines elektrischen Registrierphotometers bestimmt. Dabei wird eine maximale Genauigkeit von 20—25% erreicht.
Siehe auch H. Lucas, Ztschr. anorg. allgem. Chem. **195**, 321 (1931).
Über die Intensitätsverhältnisse in den Spektren von Alkaligemischen und die Möglichkeit einer quantitativen Spektralanalyse dieser Elemente.

31 P. Urbain, Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 940 (1930).
Über die quantitative Methode der spektrographischen Analyse.
Zur Bestimmung von kleinen Mengen Gold wird dieses mit einer bekannten Silbermenge auf einem Kohlestäbchen elektrolytisch niedergeschlagen und dieses abgefunkt. Aus dem Verhältnis der Schwärzung der Gold- und Silberlinien läßt sich der Goldgehalt berechnen. Magnesium, Kalzium, Silizium, Aluminium, Eisen stören nicht.
Siehe auch P. Urbain, Bull. Soc. chim. France (4) **47**, 1183 (1930).
Über quantitative spektralanalytische Methoden. Abbildungen der Apparatur und der Spektrogramme.

32 G. Scheibe, Metallwirtsch. **10**, 723 (1931).
Spezialprobleme der Spektralanalyse von Metallen. Auf die Eignung zur Lösung spezieller Probleme und besonders der laufenden Betriebskontrolle wird hingewiesen.

33 G. Scheibe. Mitt. Forschungsanst. d. Konzerns Gutehoffnungshütte, 1, 123 (1931).
Die Rolle der Emissionsspektralanalyse in der Metallindustrie. Es wird ein Überblick über Reinheits- und Homogenitätsprüfung, sowie den Nachweis und Bestimmung von Vergütungszusätzen gegeben. Die Apparatur ist mit einem Photometer versehen, die Spektren werden zur Ausmessung projiziert.

34 D. M. Smith, Trans. Faraday Soc. **26**, 101 (1930).
Die spektrographische Bestimmung von Cadmium, Blei und Eisen in Zink. Nach der Methode der homologen Linienpaare von Gerlach werden geringe Mengen von Cadmium, Blei und Eisen in Zink quantitativ bestimmt. Es wird eine Methode angegeben an Stelle der Zinklinien der Analysensubstanz Standardlösungen mit bekanntem Gehalt zum Vergleich heranzuziehen, wodurch genauere Angaben, und zwar untere und obere Grenze, gemacht werden können. Die Überlegenheit der Bogenmethode wird hervorgehoben, ebenso die Tatsache, daß von verschiedenen Beobachtern bessere Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt wird als bei der chemischen Analyse.

35 D. Tourtellotte und O. S. Rask. Ind. engin. Chem., Analyt. Edition. 3, 97 (1931).
Spektrographische Bestimmung von Aluminium in biologischen Aschen. Nach der Methode der letzten Linien wird Aluminium bis zu 5‰ in der Asche von Eiern, Kartoffeln, Nüssen und Mohren, sowie in einer großen Zahl chemisch reiner Reagentien nachgewiesen. Auch hier wird darauf hingewiesen, daß besonders bei Gegenwart von unverbranntem Kohlenstoff die Bogenmethode empfindlicher ist.

36 F. Twyman und A. A. Fitch. Journ. Iron. Steel Inst. 122, 289 (1930).
Die quantitative Untersuchung von Stählen mittels der Spektralanalyse. Es wird der Gehalt an Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Nickel, Chrom, Molybdän in Stählen quantitativ bestimmt, wobei mit Hilfe eines rotierenden Sektors die Linienlänge der Intensität proportional gemacht und durch Vergleich mit Stählen bekannter Zusammensetzung auf die Menge geschlossen wird. Die Ergebnisse für die gewonnenen Zusätze sind genügend genau, die Werte für Vanadin und Molybdän sind unsicher.

37 G. Scheibe und O. Schnettler. Naturwiss. 18, 755 (1930).
Eine Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse in beliebigen Prozentsätzen ohne Eichkurve. Es wird eine Methode beschrieben um den Gehalt einer Substanz an einem Zusatz zu bestimmen, wenn für zwei Prozentsätze des Zusatzes homologe Linienpaare bekannt sind und der gesuchte Gehalt zwischen diesen beiden Werten liegt. Für solche interpolierte Werte wird eine Genauigkeit $\pm 3\%$ angegeben.

38 G. Scheibe und O. Schnettler. Naturwiss. 19, 184 (1931).
Eine Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse in beliebigen Prozentsätzen ohne Eichkurve. Es wird eine Methode gegeben, bei der eine lineare Beziehung zwischen der Schwärzung und dem Logarithmus des Prozentsatzes besteht.

39 H. Töpelmann, Ztschr. f. anal. Ch. 82, 284 (1930).
Untersuchungen von Wismut auf Tellur. Die Linien des Tellurspektrums werden sorgfältig auf ihre Eignung für die spektrographische Bestimmung geprüft. Die zu analysierenden Proben werden mit Hilfe des im 1. Teil beschriebenen Spaltblenden abwechselnd mit Lösungen bekannten Gehaltes spektrographiert und durch Betrachten mit der Lupe die Identität des Spektrums der Untersuchungssubstanz mit einem der Vergleichsspektren festgestellt. Für gewisse Fälle wird die Methode der homologen Linienpaare für geeigneter gehalten. Während der spektralanalytische Nachweis vollkommen spezifisch und sicher ist, kommt dem chemischen Nachweis eine größere Empfindlichkeit zu. Es wird daher mit Vorteil chemisch angereichert und spektralanalytisch nachgewiesen. Weiters wird der Vorschlag gemacht, im allgemeinen bei der Ausfällung geringer Mengen eines Stoffes sich eines Trägers zu bedienen, wie z. B. bei der Fällung des Tellurs durch Zinn, hierzu das mitausfallende Arsen die Abscheidung und Filtration der Tellurspuren erleichtert. Die Linien dieses Trägers können gleichzeitig als Vergleichslinien für die quantita

tive Bestimmung herangezogen werden. Für die Untersuchung von Lösungen wird die Überlegenheit von Kohleelektroden festgestellt.

40 G. Scheibe, C. F. Linström und O. Schnettler, Ztschr. angew. Chem. **44**, 145 (1931).
Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quantitativen Emissionsspektralanalyse und seine Prüfung. In dieser Publikation werden die Grundlagen der Methode der quantitativen Spektralanalyse nach Scheibe und Schnettler untersucht (siehe 37, 38).

41 H. Schneiderhöhn und H. Moritz, Festschr. z. 50jähr. Best. d. Platinschmelze G. Siebert in Hanau (1931).
Spektrographische Untersuchung über die Verteilung der Platinmetalle in den Mineralien der Südafrikanischen Platinlagerstätten.

42 F. Twyman und A. Harvey, Iron Coal Trades Rev. **125**, 413 (1932).
Über die spektroskopische Ermittlung von Nickel, Mangan und Chrom in Stählen. Die angegebenen Zusatzelemente können mit einer Genauigkeit von 10% des vorhandenen aus der Intensität der Spektrallinien bis zu Mengen von 5% Nickel, 1% Mangan und 1,5% Chrom bestimmt werden.

43 G. Scheibe und G. Limmer, Metallwirtsch. **11**, 107 (1932).
Spektrallinien-Photometer zur Schnellanalyse von Legierungen. Zur quantitativen Analyse von Metallegierungen wird ein neues Verfahren zum Intensitätsvergleich zweier Linien der Grundsubstanz und des Zusatzes beschrieben. Mittels eines Wollastonprismas wird das Strahlenbündel in zwei Teile zerlegt, so daß man zwei übereinander liegende Spektren erhält. Durch Drehung des Wollastonprismas kann man die beiden Spektren so gegeneinander verschieben, daß man je eine Linie der Grund- und Zusatzsubstanz in eine Gerade bringt. Mit Hilfe eines Nicols werden die Intensitäten beider Linien gleichgemacht und die Größe des Zusatzes mit Hilfe von Eichkurven direkt aus der Nicolstellung abgelesen.

44 A. Günther, Ztschr. anorg. allg. Chem. **200**, 409 (1931).
Quantitative optische Spektralanalyse von Bleilegierungen. Es wird die Diffusion von Metallen in Blei in festem Zustand untersucht, indem die Metallsäule von 0,1 zu 0,1 mm spektralanalytisch untersucht wird. Die Auswertung der Spektrogramme erfolgte zunächst visuell, dann wurden für die ausgewählten Linienpaare auf Grund der Photometrierung die Beziehung zwischen dem Prozentgehalt der Legierung und dem Verhältnis der Schwärzungszahlen der beiden Linien festgelegt. Aus den erhaltenen Kurven läßt sich der genaue Prozentgehalt, bei dem Intensitätsgleichheit der Linien eintritt, ablesen. Es wurde eine Übereinstimmung der photometrierten und der visuell geschätzten Werte von 10% erreicht. Bei photometrischer Auswertung und peinlicher Einhaltung der Umstände bei der Aufnahme des Spektrums wird eine Genauigkeit von 1,5% behauptet. Für die Analyse von Legierungen und von Lösungen für normale Fälle wird die Überlegenheit des kondensierten Funkens über den Hochfrequenzfunken festgestellt.

45 S. J. Lewis, Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 271 (1932).
Quantitative Spektroskopie mit besonderer Berücksichtigung des „ratio quant. system". Zur quantitativen Bestimmung eines Stoffes vergleicht man sein Spektrum mit dem Spektrum definierter Standardsubstanzen. Durch möglichste Annäherung der Vergleichssubstanz an die zu analysierende Probe soll ein hoher Grad von Genauigkeit erreicht werden.

46 W. Geilmann und K. Brünger, Ztschr. anorg. Chem. **196**, 312 (1931).
Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird Germanium durch Destillation im Cl_2-Strom angereichert und 2 γ in 10 ccm nachgewiesen.

47 D. M. Smith, Journ. Inst. Metals **46**, 114 (1931).
Spektrographische Untersuchungen einiger Bleilegierungen. Zur Bestimmung von Zinn, Antimon und Cadmium in Bleilegierungen werden die Spektren der zu untersuchenden Substanzen mit den Spektren von synthetisch hergestellten oder genau analysierten Proben verglichen. Im Bereich bis zu 1% der Zusätze wird eine Genauigkeit von $\pm$ 10% erzielt. Unter Verwendung des logarithmischen Sektors wird für Zinn diese Genauigkeit bis zu 3% erhalten. Es wird festgestellt, daß Funkenspektren in ihren Ergebnissen eine bessere Übereinstimmung zeigen als Bogenspektren.

48 A. Schleicher u. J. Clermont, Ztschr. analyt. Chem. **86**, 191 (1931). **87**, 271 (1931).
Experimentelle Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse. Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen Bestimmung von Zinn in Blei und der quantitativen Erfassung geringer Titan-, Silizium- und Eisengehalte in Reinaluminium. Es werden zunächst Untersuchungen darüber angestellt, ob die Linien größter Intensität mit den sogenannten empfindlichen Linien identisch sind und die Richtigkeit der Gerlach'schen Definition festgestellt. Das System Aluminium-Titan wird erstmalig untersucht und für die Bereiche 0,005 bis 3% und über 3% je ein Kopplungspaar empfohlen. Das Titan zeigt im übrigen einen starken Korngrenzeneffekt (siehe auch 126).

49 F. Twyman, L. J. Spencer und A. Harvey, Trans. opt. Soc. **33**, 37 (1932).
Schnelle Spektralphotometrie mittels mehrfacher Spektren und eines neuen keilförmigen Absorptionsgefässes.

50 A. Harvey, Sci. Progr. **27**, 650 (1933).
Neuere Entwicklungen in der Technik der Absorptionsspektrographie von Flüssigkeiten.

51 A. Harvey und E. S. Dreblow, J. sci. Instruments, **10**, 224 (1933).
Die spektrographische Untersuchung dünner metallischer Filme. Metallische Filme von der Dicke 10^{-7} cm auf Glas werden im Funken mit einem Kupferstab als Gegenelektrode untersucht. Zur Einleitung der Entladung muß die Gegenelektrode mit dem Film nahezu zur Berührung gebracht werden.

52 J. Errera, Compt. rend. Acad. sciences **176**, 1874 (1923). Kolloid-Ztschr. **31**, 59 (1923).

Kohlode Stromzuführungen zur Erzeugung der Emissionsspektren von Lösungen. An Stelle der sonst üblichen Lösungsfunkenstrecken wird vorgeschlagen, den Funken zwischen zwei Gelatinkörpern, die durch Diffusion mit der zu untersuchenden Lösung imprägniert sind, übergehen zu lassen. Es werden die auf diese Weise bestimmten letzten Linien von Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Magnesium und die letzten Linien der Verunreinigungen unzureichend gereinigter Gelatine angegeben.

53 E. Bayle und L. Amy. Compt. rend. Acad. sciences **185**, 268 (1927).
Über die Anwendung der Spektralanalyse zur Untersuchung metallischer Verunreinigungen. Zur Erzeugung des Funkenspektrums werden in Lösung befindliche Metalle (Silber, Gold, Blei, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Mangan, Zink) auf der Elektrode elektrolytisch niedergeschlagen. Es können so 10^{-6}—10^{-10} g bestimmt werden.

54 J. R. Green, J. opt. Soc. America **16**, 362 (1928).
Ein modifiziertes Hartmann Diaphragma. Es erübrigt sich die Wellenlängenskala zur Beurteilung eines unbekannten Spektrums heranzuziehen, wenn durch eine Abänderung des Ausschnittes beim Hartmann-Diaphragma sechs Spektren gleichzeitig zu beobachten sind, da auf diese Weise die Heranziehung von Vergleichsspektren bequem möglich ist.

55 F. Twyman, J. Soc. Ch. Ind. **46**, 286, 307 (1927).
Die metallurgische Spektralanalyse. Eine zusammenfassende Darstellung der qualitativen und quantitativen Spektralanalyse, in welcher besonders die quantitative Bestimmung mit Hilfe der Linienintensität an Beispielen gezeigt wird. (Wismut in Kupfer, Kalzium in Magnesium, Aluminium in Messing, Verunreinigungen von Blei, Gold, Platin und Eisen.)

56 S. Piña de Rubies. Anales Soc. Española Física Quim. **27** Seccion Tecnica, **48** (1929).
Eine Vergrößerung zur Spektrenvergleichung. Es werden zwei zu vergleichende Spektren mittels eines Doppelprojektionsapparates vergrößert projiziert, wobei eine teilweise Überschneidung der Projektionsbilder die Beurteilung erleichtert.

56a Siehe die Druckschrift von C. Zeiss, Jena: Mess 685.

57 H. Moritz, Ztrbl. Min. Geol. Pal. Abt. A, 251 (1929).
Eine Vorrichtung zum Ausbohren analysenreiner Mineralteilchen aus Anschliffen unter dem Erzmikroskop. Zur Durchführung von Analysen örtlich kleinster begrenzter Teilchen aus Mineralien wird die Analysensubstanz gewonnen, indem unter dauernder Beobachtung mit dem Mikroskop die in Frage stehenden Partikelchen nach der in der zahnärztlichen Praxis üblichen Methode angebohrt werden.

58 Eine Flüssigkeitselektrode für quantitative Untersuchungen beschreibt F. Grohmann, Ztschr. anorg. Chem. **180**, 257 (1929).

59 H. Moritz, Metall u. Erz **26**, 247 (1929).
Über einige Erfahrungen im Gebrauch des Quarzspektrographen zur Feststellung spurenweise auftretender Elemente. Es werden Untersuchungen an Material, das auf die im vorigen Zitat beschriebene Metho-

dik gewonnen wurde, vorgenommen. Das Bohrpulver der Mineralprobe wird, wenn möglich, gelöst und durch Eindampfen konzentriert. Substanzen, die aufgeschlossen werden müssen, werden direkt im Bogenspektrum untersucht. Es wird die Möglichkeit des Nachweises von Metalloiden, die unter normalem Druck kein Spektrum geben (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Selen) erwiesen. Zu diesem Zweck wird das Material in Form einer Kappe den Elektroden aufgeschmolzen oder aber die Probe wird gemengt mit einem Aufschlußmittel in einem Platinlöffelchen geschmolzen und mit einem Platindraht als Gegenelektrode abgefunkt.

60 H. THURNWALD u. G. F. HÜTTIG, Ztschr. analyt. Chem. **76**, 260 (1929).
Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse I. Die Grundlagen der quantitativen Spektralanalyse. Es werden durch experimentelle Untersuchungen Leistungsfähigkeit und Anwendbarkeit der quantitativen Emissionsspektralanalyse überprüft. Durch Restuntersuchungen an Zinksalzlösungen wird der Einfluß von Kapazität und Selbstinduktion, der Stromstärke, des Elektrodenabstandes, der aufsaugenden Wirkung der Elektroden, der Sensibilisierung der photographischen Platte, anderer Anionen und freier Säure festgelegt. Der abschwächende Einfluß von Kationen scheint mit fallender Anregungsenergie zu wachsen (Kalium>Nickel>Eisen>Silber>Kupfer). Obwohl die Verfasser der GERLACH'schen vor der DE GRAMONT'schen Methode den Vorzug geben, kommen sie zu dem Schluß, daß jeder Aufgabentypus eine sorgfältige individuelle Untersuchung erfordert und daß generelle Tabellenangaben für den Chemiker von geringem Wert sind. Ein ausführliches Literaturverzeichnis ist angeschlossen.

61 H. THURNWALD, Ztschr. analyt. Chem. **76**, 335 (1929).
Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse II. Quantitative Spektralanalytische Bestimmung des Zinks in Lösung und des Molybdäns in Stählen nach dem Testverfahren. Es soll nachgewiesen werden, daß die Methode der homologen Linienpaare für den Nachweis des Zinks in Silber bei Gegenwart von Kalium, Nickel und Eisen nicht ohne weiteres zu brauchen ist. Weiters wird eine quantitative Bestimmung des Molybdängehaltes von Stählen im Bereich von 1—0,1% mit Blei als Hilfssubstanz angegeben.

62 R. W. WOOD, Philos. Mag. (7) **8**, 207 (1930).
Spektren von Hochfrequenzentladungen in Sauerstoff und Kohlenoxyd. Spektroskopische Untersuchungen der Leuchterscheinung in hochevakuierten Glasröhren, an denen mittels Außenelektroden eine Hochfrequenzentladung erzeugt wird, ergaben die Anwesenheit von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Die beobachteten Linien werden aufgezählt.

63 W. STEUBING, Physikal. Ztschr. **26**, 329 (1925).
Selbstanfertigung einer Fluoreszenzscheibe: Eine photographische Platte wird gut ausfixiert und das Natriumthiosulfat durch ausreichendes Wässern vollständig entfernt. Die nicht vollständig getrocknete Schicht

wird durch ein Sieb mit feinst pulverisiertem $(NH_4)_3UO_2F_6$ bestäubt und nach dem Trocknen das überschüssige Uransalz entfernt.

64 G. Scheibe, Ztschr. angew. Chem. **42**, 1017 (1929).
Über Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Emissionsspektralanalyse.

65 G. Scheibe, Arch. Eisenhüttenwesen **4**, 579 (1931).
Die Emissionsspektralanalyse in der Eisenindustrie. Es wird gezeigt, daß zur Feststellung von Mangan, Chrom, Nickel, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Kobalt, Titan und Silizium auch Kleinspektrographen geeignet sind. Eine Methode zur visuellen Bestimmung von Silizium, die nur wenige Minuten beansprucht, wird angegeben. Ebenso eine quantitative Bestimmung von Bor in Stählen. Eine neue Intensitätsmarkenmethode, die eine bedeutende Steigerung der Genauigkeit von quantitativen Spektralanalysen ermöglicht, sowie ein einfaches thermoelektrisches Photometer zur Photometrierung der Spektren sind angegeben.

66 H. Stücklen, Hel. Phys. Acta **3**, 450 (1930).
Eine einfache spektrographische Methode zur Bestimmung von Linienbreiten.

67 H. Töpelmann und W. Schuhknecht, Ztschr. analyt. Chem. **86**, 160 (1931).
Zur quantitativen Spektralanalyse von Legierungen. Es werden einfache Vorrichtungen beschrieben, die es gestatten, beim Arbeiten mit dem logarithmischen Sektor Marken auf den Spektrallinien anzubringen, wodurch es möglich wird, die Auswertung ohne Meßeinrichtung durchzuführen. Weiters wird festgestellt, daß die Oxydbildung beim Abfunken von Elektroden aus unedlen Metallen einen Abfall der Stromstärke und damit die Notwendigkeit der Verlängerung der Belichtungszeit nach sich zieht. Die Auswirkung dieser Tatsache auf das Bleispektrum wird festgelegt.

68 T. A. Wright, Metals and Alloys **3**, 146 (1932).
Die Herstellung von reinsten Goldelektroden für Spektrographen. Es ist für die quantitative Bestimmung kleinster Metallmengen unerläßlich, Elektroden von solcher Reinheit zur Verfügung zu haben, daß der Nachweis durch Verunreinigung derselben nicht gestört wird. Dies gilt besonders bei der elektrolytischen Niederschlagung kleinster Metallmengen (bis 0,001 %). Bei der Verwendung von Goldelektroden wird die spektrographische Reinheit so definiert, daß die empfindlichen Linien von Silber und Kupfer im Funkenspektrum nach fünf Minuten langer Exposition vollständig fehlen. Der Verfasser beschreibt ein Verfahren (Zur Gänze wiedergegeben: Zentralblatt 1932), das zu einem reinen Gold führt, das sich bei der spektrographischen Prüfung frei erweist von Kupfer, Silber, Nickel, Zink und den Platinmetallen. Es wird in Tiegeln aus Achesongraphit geschmolzen und in ebensolche Formen gegossen.

69 F. Twyman und C. Stansfield Hitchen, Proceed. Roy. Soc. Serie A **133**, 72 (1931).
Nachweis von Metallen in Lösungen mittels ihrer Funkenspektren. Es

wird eine zusammenfassende Beschreibung der Methodik zur quantitativen Untersuchung von Lösungen gegeben. Es wird eine Flüssigkeitselektrode verwendet, bei der der Funke zwischen einen Graphitstift und der Lösung übergeht, welche aus einem Vorratsgefäß durch einen geschlitzten Quarzzylinder überläuft. Wesentlich für diese Anordnung ist, daß der Funken eine immer sich erneuernde Fläche der Flüssigkeit, die stets die gleiche Konzentration besitzt, trifft. Es werden Angaben über den elektrischen Teil der Apparatur gemacht. Die quantitative Bestimmung erfolgt mittels des logarithmischen Sektors. Untersucht wurden auf diese Weise Lösungen von Kupfer, Kobalt, Zink, Wismut, Blei und Nickel in 5%iger Salzsäure in je neunzehn Konzentrationsstufen zwischen 0,01 und 1%. Überdies wurde durch eine konstante Zugabe eines zweiten Metalles dessen Einfluß festgestellt. Es zeigte sich, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Metalle stattfindet und bei der Bestimmung berücksichtigt werden muß. Es wird eine Genauigkeit von 0,5% der gefundenen Menge angegeben.

70 W. N. Hartley, Phil. Trans. London (2) **185**, 854 (1894).

71 R. Klemperer, Diss. Dresden, 1910.

72 J. Mennier, B. Soc. chim. France (4) **25**, 58 (1919).

73 W. Hirschel, Ztschr. Physik **47**, 147 (1928).

74 A. de Gramont, B. Soc. chim. France (4) **33**, 1693 (1923).

75 H. Emde, Chem. Ztg. **52**, 1003 (1929).

76 R. Mannskopf u. Cl. Peters, Ztschr. Physik, **70**, 444 (1931).

77 B. A. Lomakin, Ztschr. Physik, **40**, 548 (1927).

78 R. Hultgren, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2320 (1932).
Die Flammenfunkenmethode bei der spektrographischen Analyse und die wechselseitige Einwirkung der Elemente auf ihre Emission. Es wurde eine neue Methode der quantitativen chemischen Analyse entwickelt, die darin besteht, daß ein kondensierter Funke durch eine Flamme entladen wird, in die die Analysenprobe zerstäubt wurde (Zerstäuber, Fig. 18). Der Sekundärkreis eines Transformators ist durch einen 0,013 Mikrofarad kondensator überbrückt. Ferner liegen in dem Stromkreis ein fester Widerstand von 30 Ohm und eine Selbstinduktion von 0,618 Milli Henry, sowie eine Hilfsfunkenstrecke, 7 mm Abstand, die den sonst infolge der guten Leitfähigkeit der Flamme unvermeidlichen Zusammenbruch des Potentials verhindert. Zur Speisung der Flamme dient mit Azeton gesättigter Wasserstoff. Die Elektroden bestehen aus Wolfram. Die Wirkung dieser Anordnung ist so, als ob eine Flamme sehr hoher Temperatur verwendet würde und es erscheinen Linien, die in der normalen Flamme abwesend sind. — Das Studium des gegenseitigen Einflusses auf die Emission einiger Elemente hat zu dem Ergebnis geführt, daß sie bei einer halbquantitativen Analyse ohne Bedeutung sind und Bestimmungen mehrerer Elemente nebeneinander ohne spezielle Eicharbeit durchgeführt werden kann.

79 C. C. Mitchie und G. W. Stomden, Ind. engin. Chem. Anal. Edit. **4**, 182 (1929). Siehe auch Zentralblatt 1929 I. 2447.

Eine verbesserte Methode der quantitativen Spektralanalyse. Es wird als Erweiterung der Methode von GERLACH und SCHWEITZER eine Methode beschrieben, die im Wesen darin besteht, daß eine konstante Menge Vergleichssubstanz verwendet wird, so daß die Linien derselben immer mit gleicher Intensität erscheinen. Für eine Vergleichsmessung ist daher nur eine Spektralaufnahme nötig, die mit einem registrierenden Mikrophotometer ausgewertet wird.

80 H. LUCAS, Zeißnachr. No. 1, **19**, No. 2. 20 (1932).
Die Emissionsspektralanalyse und ihre praktische Anwendung. Eine Zusammenstellung der theoretischen Grundlagen sowie eine Beschreibung der Hilfsmittel der Methode.

81 O. FEUSSNER, Ztschr. Techn. Phys. **13**, 573 (1932).
Bemerkungen zur Frage der optischen Spektralanalyse. Aus den Forderungen, die eine gesicherte quantitative Spektralanalyse an die Reproduzierbarkeit und Konstanz der Lichtquelle gestellt werden, ergab sich die Konstruktion einer Funkenanordnung, die im ersten Teil beschrieben wurde.

82 Siehe auch O. FEUSSNER, Metallkunde **25**, 73 (1933).

83 Bezüglich des Fortschrittes, den die FEUSSNER'sche Anordnung bedeutet, siehe: Vortrag Dr. RAMB, Druckschrift Mess. 695 von C. ZEISS, Jena: Die Emissionsspektralanalyse.

84 A. MOREL und A. POLICARD, Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 1125 (1932).
Spektrographische Technik der Mikroanalyse. Anwendungen zu histologischen Bestimmungen von verschiedenen Elementen.

85 W. H. JANSEN und H. HEYES, HOPPE-SEYLER's Ztschr. physiol. Chem. **211**, 75 (1932).
Die Anwendbarkeit der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien. Die Methode von LUNDEGARDH wird auf die Bestimmung der anorganischen Bestandteile biologischer Lösungen übertragen. Es werden eine Zerstäuber- und eine Brennerkonstruktion beschrieben; zur Flammenerzeugung wird ein Azetylen-Luftgemisch verwendet. Als Vergleichslösung werden Lösungen der Chloride von Natrium, Kalium, Kalzium und Lithium in bekannter Konzentration verwendet und auf das doppelte, vierfache usw. verdünnt. Die Spektren werden photometrisch ausgewertet und durch Interpolation die Konzentrationen der gesuchten Jonen gefunden. Die Resultate stimmen mit denen der chemischen Analyse gut überein.

86 C. NITCHIE, Ind. engin. Chem. Analytical Edition **1**, 1 (1929).
Quantitative Analyse mit dem Spektrographen. Es wird der bei der New Jersey Zink Co. geübte Gang der Analyse besprochen und die Ergebnisse der chemischen und der spektrographischen Analyse miteinander verglichen.

87 A. CISSARZ und H. MORITZ, Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltechn. **12**, 131 (1933).
Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenpro-

dukten und ihre geochemische Bedeutung. Es wurden Mansfelder Hochofenprodukte spektralanalytisch auf 35 Elemente in Bezug auf Metallgehalt und Verteilung (Eisensau, Rohstein, Rohschlacke und Ofenbruch) gegenüber der Durchschnittszusammensetzung untersucht. Der Vergleich der Ergebnisse über die diesbezüglichen Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT gibt eine vollständige Übereinstimmung der Sonderung der Elemente im Hochofen und auf der Erde.

88 H. SCHNEIDERHÖHN, Neues Jahrb. Min. Geol. Paläont. Abt. A, **64**, Beilageband 727 (1931).
Mineralbestand und Gefüge der Manganerze von Potmasburg, Griqualand W. Südafrika.

89 H. SCHNEIDERHÖHN und H. MORITZ. Festschr. 50jähr. Best. Platinschmelze G. SIEBERT, Hanau 1931.
Spektrographische Untersuchungen über die Verteilung der Platinmetalle in den Mineralien der südafrikanischen Platinlagerstätten.

90 A. CISSARZ, H. SCHNEIDERHÖHN und E. ZINTL, Metall u. Erz **27**, 365 (1930).
Über den Berylliumgehalt der angeblichen „Beryll-Lagerstätten" von Köflach in Steiermark. Proben der angeblichen Berylliumerze erwiesen sich bei der spektralanalytischen Untersuchung als vollkommen frei von Beryllium.

91 A. CISSARZ, Chem. der Erde 5, Linck Festschr. 48 (1930).
Quantitative spektralanalytische Untersuchung eines Mansfelder Kupferschieferprofils.
Siehe auch: Fortschr. der Mineral. Kristallogr. Petrogr. **14**, 23 (1929).
Die Metallverteilung in einem Profil des Mansfelder Kupferschiefers.
Parallel zur Schichtung des Profils werden Proben entnommen und spektrographisch die Konzentration der Metalle festgestellt. Es ergibt sich ein Zusammenhang mit den Schichtgrenzen.

92 J. ALEXANDER und T. WRIGHT, Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 813 (1932).
Blei aus einem altrömischen Sarg in Arles. Das Metall des Sarges wurde spektrographisch analysiert und im Blei 5% Zinn und kleine Mengen Antimon, Kalzium, Zink, Magnesium, Wismut und Silber gefunden.

93 V. M. GOLDSCHMIDT bzw. V. M. GOLDSCHMIDT und CL. PETERS.
In den Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Meth. physik. Kl. ist eine große Zahl überaus umfassender geochemischer Arbeiten publiziert, zu deren Durchführung die Spektrographie wesentlich beigetragen hat. Mit chemischen Methoden wäre es nicht möglich gewesen, derartig sorgfältige Analysen zum Teil auf sehr seltene Elemente in diesem Umfange durchzuführen. Die rasche Durchführbarkeit, Spezifität und Empfindlichkeit der spektrographischen Methoden hat es ermöglicht, einen Fragenkomplex zu klären, der nicht nur den Mineralogen und Geologen, sondern auch den Chemiker interessieren kann.

Ein überaus umfangreiches Anwendungsgebiet mit ungeahnten Möglichkeiten erschließt sich der qualitativen und quantitativen Spektralanalyse

bei der Durchführung histochemischer Untersuchungen, insbesondere bei Verwendung der GERLACH'schen Hochfrequenzfunkenmethode. Sie vereinigt in diesem Falle in idealer Weise rascheste Durchführbarkeit von Serienanalysen, minimalsten Substanzbedarf, so daß selbst einem lebenden Organismus wiederholt Proben entnommen werden können, und, das sei ganz besonders hervorgehoben, ein Minimum an verwendeten Chemikalien (Natriumnitrat und Salzsäure). Der letzte Punkt gerade kann oft die Ursache mannigfacher Mißerfolge bei der chemischen Analyse sein.
An Hand der nachfolgenden Publikationen, von denen ein Teil (bes. die Arbeiten von WALTER und WERNER GERLACH und Mitarbeitern) ausführlicher wiedergegeben werden soll, kann man sich am besten ein Bild von der Vielfältigkeit der Aufgaben machen und die erzielten, oft überraschenden Ergebnisse zeigen am klarsten den umfassenden Anwendungsbereich und die Leistungsfähigkeit der Methodik.

94 C. DELEZENNE, Ann. Inst. Pasteur **33**, 68 (1913).
Das Zink als Zellbestandteil des tierischen Organismus. Seine Gegenwart und seine Bedeutung im Schlangengift. Der Verfasser hat Zink nach der Methode von A. DE GRAMONT, oft in unerwarteten Mengen, im Blut der Säugetiere (im Plasma, den roten Blutkörperchen und besonders in den Leukozyten), in Organen und Geweben (Nervenzentren und Thymus bis 0,1 g pro Kilogramm, in der Epidermis, im Knochen-, Knorpel- und Fettgewebe) nachgewiesen, so daß er es als ständigen Bestandteil der tierischen Zelle betrachtet. In Schlangengiften wurde Zink stets in größerer Menge, die in Beziehung zur spezifischen Wirkung stand, gefunden.

95 A. DE GRAMONT, Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 1037 (1920).
Über die spektrographische Untersuchung der Metalle und im besonderen des Zinks im tierischen Organismus. Zink wird in allen tierischen Organen nachgewiesen, wobei das zu untersuchende Präparat meist verascht und die Asche mit Soda verschmolzen wird. In einer Tabelle werden die charakteristischen Linien des Zinkspektrums angeführt.

96 J. C. AUB, L. T. FAIRHALL, A. G. MINOT, P. REZNIKOFF, Ber. ges. Physiol. **35**, 546 (1926).
Die Bleivergiftung (Monographie).

97 H. M. FOX und H. RAMAGE, Nature. **126**, 682 (1930).
Spektrographische Analyse von tierischen Substanzen. Die Vorbereitung der Substanz zur Analyse erfolgte so, daß das zerkleinerte und bei 100° getrocknete Gewebe im Achatmörser zerrieben wurde. Davon wurden 50 mg in einem Gas-Sauerstoff-Gebläse verbrannt. Flüssigkeiten wie Blut wurden auf Filtrierpapier pipettiert. Quantitative Ergebnisse konnten erzielt werden, indem die Aufnahmen mit dem Spektrogrammen von Vergleichslösungen verglichen wurden. So wurden (in Würmern und Organen von Mollusken) immer Eisen und Kupfer, vielfach Mangan, Nickel, Kobalt, Blei, Silber und Cadmium nachgewiesen. Von den Alkalien und Erdalkalien fand sich Lithium sehr oft, Rubidium selten, Cäsium nie, Strontium war häufig, Barium fehlte vollständig.

98 H. Thurnwald und F. Haurowitz, Ztschr. physiol. Chem. **181**, 176 (1929).
Über die Schwermetalle der menschlichen Leber und ihren spektrographischen Nachweis. Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Metallgehalt und Emzymen wurden die Aschen von menschlichen Lebern auf ihren Metallgehalt untersucht. Es wurden Eisen, Kupfer, Zinn, Zink, Mangan, Phosphor, Kalzium und Magnesium gefunden. Es erwies sich als zweckmäßig, vor dem Nachweis der Schwermetalle die vierte und fünfte Gruppe zu entfernen. Dies geschah nach Fällung mit Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid. Zur quantitativen Auswertung der Spektren wurden Vergleichslösungen hergestellt, die die zu bestimmenden Elemente in den aus der Literatur bekannten Konzentrationen enthielten.

99 H. Ramage, Nature **123**, 601 (1929).
Spektrographisch chemische Analyse. Es wird die Verteilung der Alkalimetalle und Kalzium und Magnesium in pflanzlichen und tierischen Organen untersucht. Bezüglich der Methode ist zu bemerken, daß die veraschten Proben, in Filtrierpapier gewickelt, in eine Knallgasflamme gebracht werden, in welcher oberhalb der Probe ein Lichtbogen zwischen Kohleelektroden brennt. Es wurde so die Verbreitung des Rubidiums im Boden und in Pflanzen, im Körper und in der Milch festgelegt. Ebenso untersucht wurde das Verhältnis von Eisen, Kalzium, Magnesium und Kalium in normalem und anämischem Blut.

100 P. Dutoit, Ch. Zbinden, Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 1628 (1929).
Spektrographische Analyse der Asche von Blut und Organen. Es werden qualitativ zahlreiche Elemente nachgewiesen. Auf eine möglichst niedrige Temperatur bei der Veraschung wird besonders Wert gelegt. Zum Nachweis von Blei und Zink wurde die Substanz vor der Veraschung dialysiert. Es konnte die Speicherung von Nickel, Kobalt und Blei in der Pankreasdrüse, von Zinn in der Nebennierenrinde, von Zink in Leber und Niere, von Silber und Kupfer in Tumoren festgestellt werden.

101 F. C. Wood, Journ. Cancer Res. **14**, 476 (1930).
Der Nachweis kleiner Bleimengen in Geweben. Nach Injektion von Bleisalzen wird das Blei in Tumoren von Ratten bis zu Mengen von 0,001 γ nachgewiesen.

102 W. Schwarzacher, Naturwiss. **19**, 213 (1931).
Nachweis von Metallspuren in organischen Geweben. Es wird ein Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Spektralanalyse in der gerichtlichen Medizin gegeben. Sie ermöglicht eine rasche Feststellung bei Metallvergiftungen, den Nachweis der Metalle in den Strommarken nach elektrischen Unfällen. Bei Schußverletzungen gelang es, in den Schußkanälen Metallspuren nachzuweisen und so Zusammenhänge mit dem betreffenden Geschoß herzustellen.
Siehe auch Münch. med. Wchschr. **77**, 1430 (1930).
Dtsch. Z. ger. Med. **13**, 226 (1929).

103 E. R. Orent und E. V. Mc Collum, Journ. biol. chem. **92**, 651 (1931).
Wirkungen des Fehlens von Mangan auf die Ratte. Es wird festgestellt,

daß spektrographisch noch Spuren von Mangan nachzuweisen sind, die einem chemischen Nachweis entgehen. Es werden die biologischen Auswirkungen des Mangangehaltes der Kost besprochen.
Siehe auch Journ. biol. chem. **98**, 101 (1932).

103a H. Ramage u. J. H. Sheldon, Nature **128**, 376 (1931).
Mineralgehalt der Augen. Es werden qualitative Metallnachweise in den Augen des Menschen und einer Reihe von Säugetieren geführt und mengenmäßige Schätzungen im Zusammenhang mit dem Alter vorgenommen.

104 F. Timm, Dtsch. Ztschr. ges. ger. Med. **19**, 279 (1932).
Barium im Tierknochen. Der Bariumgehalt von Knochen von Wild- und Haustieren wird mit weniger als 0,001% festgestellt.

105 S. Kunowski, Dtsch. Ztschr. ges. ger. Med. **19**, 265 (1932).
Der Nachweis von Barium in Menschenknochen. In Menschenknochen wird normaler Weise kein Barium gefunden. Bei Bariumvergiftungen wird dieses Metall im Knochen gespeichert und kann dort nachgewiesen werden, wobei jedoch nur ein positiver Befund verwertbar ist.

106 A. Policard u. A. Morel, Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 1015 (1932).
Vergleichende Untersuchung mit Funken und Lichtbogen bei der Spektrographie von Gewebsschnitten. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß mit dem Funken in Blut kein Eisen gefunden wird, wohl aber in der Leber; während der Lichtbogen auch mit Blut das Eisenspektrum liefert.

107 E. R. Orent, H. d. Kruse und E. V. Mc Collum, Amer. Journ. Physiol. **101**, 454 (1932); Journ. biol. Chem. **96**, 519 (1932).
Untersuchungen über Magnesiummangel bei Tieren. Es wird der Komplex der Folgeerscheinungen von magnesiumfreier Kost untersucht, wobei der Nachweis und die Bestimmung spektralanalytisch erfolgt.

108 R. Probst, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **169**, 119 (1933).
Nachweis von Wismut im Gewebe, quantitativer Nachweis von Quecksilber im Harn. Im Zahnfleischsaum sind nach Wismutvergiftungen mit der Hochfrequenzmethode noch Wismutmengen nachzuweisen, die sich dem chemischen Nachweis entziehen. Interessant ist auch ein immer festgestellter Kupfergehalt der Präparate. Im Harn ließen sich im Flammenbogen Quecksilber (mindestens 16 γ) sowie Gold und Silber nachweisen. Die Bestimmung des Quecksilbers war auf eine Zehnerpotenz genau.

109 Walter und Werner Gerlach, Der Elementnachweis im Gewebe XI.
I. Arch. f. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. 1931, 2. Der exakte Bleinachweis im Gewebe.
II. Virchows Arch. 1931, 282, Der Gold- und Silbernachweis im Gewebe.

110 Walter und Werner Gerlach, Dermatol. Wochenschr. **95**, 1497 (1932).
Der Elementnachweis im Gewebe III. Zur Frage der Argyrosen, insbesondere über den spektrographischen Silbernachweis in der Haut.
Zunächst wird eine Zusammenfassung über die Grundlage und die Ar-

beitsweise der Spektralanalyse mit dem Hochfrequenzfunken gegeben, wobei besonders auf die Analyse von Organpräparaten eingegangen wird. Im speziellen Teil werden gelungene Silbernachweise in organischen Geweben beschrieben. In Fällen von Argyrose, bei welchen der Silbernachweis mit histochemischen Methoden nicht gelang, konnte das Silber spektrographisch einwandfrei nachgewiesen werden. Es sei bemerkt, daß in dem einen Falle das zur Analyse gelangende Hautstückchen nur 3 mm^3 groß war! Es konnte durch weitere Versuche festgestellt werden, daß für den sicheren Nachweis des Silbers Schnitte von 20—30 μ bereits genügten. Um die Leistungsfähigkeit der Methodik zu demonstrieren, sei angeführt, daß in einem solchen Falle einer Silberdrahtvernähung, wobei das Silber mit kleinen Mengen Blei und Kupfer verunreinigt war, die in das Gewebe diffundierten Spuren dieser Metalle nachgewiesen werden konnten.

111 W. Gerlach u. K. Ruthardt. VI. Grundsätzliches über die Anwendung der Emissionsspektrographie zur Elementdiagnose. Dtsch. Zeitschr. für die ges. ger. Med. **20**, 151 (1932).
Es werden Fehlerquellen der Spektralanalyse aufgezeigt, sowie wertvolle Richtlinien gegeben: u. zw. bezüglich der Wichtigkeit der Auswahl geeigneter Linien, über die Verwendung des Hochfrequenzfunkens, des Hochspannungs- und des Abreißbogens, der Lösungselektrode sowie über die Auswahl des Spektrographen.

112 W. Gerlach, K. Ruthardt und L. Prüsener, Beitr. Path. Anat. **91**, 617 (1933).
Der Elementnachweis im Gewebe VII. Die quantitative Bestimmung von Gold in Geweben mittels Spektralanalyse nebst histochemischen Vergleichsuntersuchungen. Die Bestimmung des Goldes erfolgt nach der Methode der homologen Linienpaare mit Blei als Hilfssubstanz (1,3 und 10%ige Lösung), die Vorrichtung der Probe wie bereits geschildert. Zur Verminderung der Schwärzung der Goldlinien bei größeren Gehalten (über 100 γ) wird der Abstand des Funkens vom Spalt auf das dreifache vergrößert. Untersucht wurden zwei Sektionsfälle nach Solganalbehandlung (organisches Goldpräparat mit 36,5% Gold) sowie ein Kaninchen nach Solganal- und ein Meerschweinchen nach Sanocrysininjektion. In Tabellen werden die Ergebnisse der Goldbestimmung für die einzelnen Organe zusammengestellt. So konnte z. B. festgestellt werden, daß der Goldgehalt in verschiedenen Lungenpartien im Verhältnis 1 : 100 schwankt. Im Urin und im Blut wurden die Untersuchungen im Hochspannungsbogen ausgeführt. Es wird darauf hingewiesen, daß die Goldmenge beim Stehen des Urins abnimmt. Möglicherweise tritt Adsorption an Glas ein. Zum Vergleiche werden einige Goldbestimmungen in veraschtem Material vorgenommen, deren Resultate bestens mit der zuerst angegebenen Methode übereinstimmen, sodaß die Bestimmung im chemisch nicht vorbehandelten Gewebe als zuverlässig bezeichnet werden muß.

113 W. Gerlach und K. Ruthardt, Beitr. pathol. Anat. **92**, 347 (1933). Der Elementnachweis im Gewebe VIII. Die quantitative Bestimmung von Kupfer im Gewebe mittels Spektralanalyse nebst Untersuchung eines Falles von fraglicher Kupfersulfatvergiftung. Nach den gleichen Prinzipien wie in der vorigen Arbeit wird Kupfer in Mengen von 0,5 γ bis 70 γ bestimmt, wobei die Resultate ausgezeichnete Übereinstimmung mit exakten elektrolytischen Parallelbestimmungen zeigten. Untersucht wurden hauptsächlich Präparate von Lebern bei den verschiedensten Erkrankungen. In einer Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse, die mit 0,3 bis 0,6 g Formolmaterial erhalten wurden, dessen Kupfergehalt von 4 γ bis 94 γ pro Gramm schwankte, zusammengestellt. Auffallend ist die vorzügliche Übereinstimmung mit den elektrolytischen Kontrollen. Zusammenfassend sind noch alle Faktoren, die eine Überlegenheit der spektrographischen Methode bedingen, behandelt.

114 W. Gerlach und W. Rohrschneider, Klin. Wochenschr. **13**, 48 (1934). Besteht das Pigment des Kayser-Fleischer'schen Hornhautringes aus Silber? Spektralanalytisch wurde an Hornhautpräparaten festgestellt, daß das fragliche Pigment nicht nur nicht aus Silber bestand, sondern vollkommen silberfrei war. (Empfindlichkeit des Nachweises: 0,1 bis 0,01 γ Silber.)

115 C. Hentschen und W. Gerlach, Ztrbl. f. Chir. **61**, 826 (1934). Spektrographische Untersuchungen über den Metallgehalt der chirurgischen Silberfolien. In klinisch verwendeten Silberfolien konnten als Verunreinigungen Blei, Kupfer, Aluminium, Kalzium, Silizium, Eisen und Strontium nachgewiesen werden. Eine Folie war silberfrei (Aluminium!). Es wird die Forderung erhoben, für chirurgische Zwecke nur allenfalls spektrographisch geprüfte Folien zur Verwendung zuzulassen.

116 C. Hentschen und W. Gerlach, Ztrbl. f. Chir. **61**, 828 (1934). Spektrographische Untersuchungen über die von metallischen Fremdkörpern (Allenthesen) ausgehenden Metallosen der Gewebe, besonders der Knochen. Untersucht wurden: Die qualitative Zusammensetzung von Nahtmaterial (Drähte und Platten) sowie von diesem Material ausgehende Metallisation des Gewebes. Es konnte festgestellt werden, daß bereits 10—20 Tage genügen, um Silber, Kupfer und Nickel in dem umgebenden Gewebe qualitativ nachweisen zu können.

117 W. Gerlach, Dtsch. Ztschr. ger. Med. **22**, 433 (1934). Die spektrographische Untersuchung von Metallisationen an Geweben und Kleiderstoffen bei elektrischen Unfällen. Es wird gezeigt, daß die spektralanalytische Methode geeignet ist, Metallisierungsvorgänge eindeutig zu untersuchen; die Lösung dieses Fragenkomplexes besitzt nicht nur wissenschaftliche, sondern auch praktische und gelegentlich forensisches Interesse. Untersucht wurden Hautpräparate sowie Teile von Bekleidungsstücken, in welchen die Metalle der beim Unfall berührten Leiter (Kupfer, Zink, Blei, Eisen, Aluminium, Silizium, Silber, Gold, Nickel) immer eindeutig nachzuweisen waren. In einem Falle konnte so die an sich fragliche Stromeintrittsstelle festgestellt werden.

118 W. Gerlach, Dtsch. Ztschr. ger. Med. **22**, 438 (1934).
Spektralanalytische Untersuchungen von Schußkanälen und Geschossen. Es wird gezeigt, daß es auf spektrographischem Wege möglich ist, einen ganzen Schußkanal lokalisatorisch auf Geschoßspuren zu untersuchen und Einschuß und Ausschuß am Metallgehalt zu unterscheiden. Blei, Nickel, Antimon, Zinn und Kupfer wird besonders am Einschuß abgestreift, ebenso findet sich hier Quecksilber bei Verwendung von Knallquecksilber in den Patronen.

119 H. Becbold, W. Gerlach, F. Erbe, Angew. Chem. **47**, 26 (1934).
Siehe auch W. Gerlach, Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Abt. 1933.
Spektralanalytische Untersuchung einer biologischen Reaktion. Die Becbold'sche Reaktion zur Unterscheidung von vitalen und Abbauknollen wurde mit Hilfe der Hochfrequenzmethode genauer untersucht. Es wurde die Verteilung des Kupfers im Verhältnis zu den anderen Elementen bestimmt und festgestellt, daß infolge von Veränderungen in der Zelle eine Verdrängung des Kaliums durch Kupfer stattgefunden hat.

119a K. Heller, K. Peh und F. Gürtler, Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. A, **35**, 215 (1934).
Über die Aufnahme von Rubidium durch die Kartoffelpflanze.
Durch Vergleich der Intensität bestimmter Rubidiumlinien mit Testaufnahmen kann Rubidium in Aschenauszügen auf ~ 20% sicher geschätzt werden.

120 W. Gerlach und K. Ruthardt, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 209, 337 (1932).
Neue Beiträge zur Methode der quantitativen und qualitativen Spektralanalyse. Es wird zunächst ein Abriß über die neue Lichtquelle den Abreißbogen für Metalle und Lösungen der Flammenbogen und der Hochfrequenzbogen gegeben und an Beispielen die geringe Bandenintensität und hohe Nachweisempfindlichkeit des Abreißbogens bewiesen. (Die Empfindlichkeit des Flammenbogens ist etwa zehnmal, die des Abreißbogens 100mal größer als die des kondensierten Funkens bei gleichem Materialverbrauch.) Es werden Anleitungen gegeben zum Nachweis von Kupfer in Platin, von Spuren von Palladium, von Kobalt, von Antimon in Kupfer, von Kupfer, Silber, Blei, Eisen, Nickel, Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium in Platin. Es wird gezeigt, daß die früher gegebenen Tabellen für die quantitative Analyse auch für den Abreißbogen gelten und besonders, daß es nötig ist, außer den letzten Linien auch die in demselben Bereich einer letzten Linie liegenden Spektrallinien anderer Elemente, ihre relativen Intensitäten und eventuell die Intensitätsänderungen bei Variation der Entladungsbedingungen zu kennen, d. h., daß ein auftauchendes Problem nicht an der Hand von Spektraltafeln gelöst werden kann, sondern jeder Fall experimentell durchgearbeitet werden muß.

121 W. Gerlach u. E. Riedl, Physik. Ztschr. **34**, 516 (1933).

Spektralanalytische und elektrische Untersuchungen an reinstem Platin. Zur Bestimmung des Restwiderstandes von Platin wird als Kriterium der Reinheit desselben die spektralanalytische Methode herangezogen. Es wurden Kalzium, Strontium, Barium, Aluminium, Blei und Kupfer, Silber und Palladium nachgewiesen.

122 W. Gerlach u. E. Riedl, Metallwirtsch. XII, 401 (1933).
Spektralanalytische Untersuchungen technischer und reinster Metalle. Im Abreißbogen und Dauerbogen werden Zinkproben untersucht, von welchen einige besonders reine Sorten sorgfältig chemisch analysiert sind. Es werden die relativen Mengen von Blei, Cadmium, Kupfer, Silber, Nickel, Eisen, Mangan, Zinn, Kalium, Chrom, Barium angeführt, eine große Zahl von Spektrogrammen ist abgebildet und besprochen.

123 W. Gerlach, Angew. Chem. 46, 557 (1933).
Spektralanalytische Erfassung kleinster Mengen: „Spurensuche". An der Hand einer großen Reihe von Beispielen, die zum Teil schon anderweitig publiziert sind, wird die Leistungsfähigkeit der spektralanalytischen Methode auf den mannigfaltigsten Anwendungsgebieten: Metallanalyse, Reinheitsprüfung von Chemikalien, Reinheitsprüfung von Atomgewichtssubstanzen, histochemische Nachweise, Untersuchung von Schußverletzungen dargetan. Die Beispiele sind durch die Spektralaufnahmen ergänzt.

124 W. Gerlach u. E. Riedl, Sitzungsber. Bayer. Math. Naturwiss. Abt. 1933, 227.
Spektralanalytische Untersuchung technischer und reinster Metalle III. Aluminium. Es wird gezeigt, daß bei der normalen Analyse von Aluminium sehr viele Verunreinigungen der analytischen Erfassung entgehen, während sie spektralanalytisch ohne weiteres nachweisbar sind. Die Untersuchung erstreckte sich auf Ag, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Sc, Si, Sn, Ti, V, Zn.

125 K. Heller und C. L. Wagner, Der Balneologe, I. 239 (1934).
Über den Rubidium- und Cäsiumgehalt einiger Mineralquellen von Böhmen. Nach dem in 119a geschilderten Verfahren wird Rubidium bis 0,025% und Cäsium bis 0,04% auf ca. 20% genau bestimmt. Zum Vergleich dienten Testaufnahmen, die mit Lösungen gewonnen waren, die in ihrer Zusammensetzung einer bestimmten Probe entsprachen und sich nur durch den Gehalt an Rubidium und Cäsium unterschieden.

126 Nach der Methode der homologen Linienpaare sind Analysentabellen ausgearbeitet für die Bestimmung von:

Blei in Gold	(Gerlach und Schweitzer)
Blei in Zinn	„
Iridium in Platin	„
Cadmium in Zinn	„
Kupfer in Aluminium	„
Kupfer in Magnesium	„
Mangan in Eisen	„
Rhodium in Platin	„
Silizium in Eisen	„

Wismut in Blei	(GERLACH und SCHWEITZER)
Wismut in Zinn	„
Gold in Blei	(Siehe B, Seite 73 ff.)
Kalzium in Blei	„
Kupfer in Blei	„
Magnesium in Blei	„
Nickel in Blei	„
Blei in Zinn	„
Silber in Zinn	„
Thorium in Blei	„
Zink in Blei	„
Cadmium in Blei	[Smith, Journ. Inst. of Metals XLVI, 114 (1931).]
Antimon in Blei	„
Zinn in Blei	„
Eisen in Aluminium	(A. SCHLEICHER u. J. CLERMONT, Ztschr. anal. Chem. **86**, 191 (1931)
Titan in Aluminium	„ **87**, 271 (1931)
Silizium in Aluminium	„
Blei in Messing	H. W. BROWSDON und E. S. H. VAN SOMEREN, Journ. Inst. of Metals, XLVI, 97 (1931)
Zinn „ „	
Eisen „ „	
Nickel „ „	
Aluminium „ „	
Mangan „ „	
Zinn in Blei und seinen Legierungen	
Antimon „ „ „ „ „	
Cadmium „ „ „ „ „	
Arsen „ „ „ „ „	
Silber „ „ „ „ „	
Kupfer „ „ „ „ „	
Zinn „ „ „ „ „	
Wismut „ „ „ „ „	

127 "Practice of Spectrum Analysis", Verlag ADAM HILGER, London 1931.
128 H. LUNDEGARDH, Ztschr. Physik, **66**, 114 (1930).
129 G. SCHEIBE und A. NEUHEUSSER, Ztschr. angew. Chem. **41**, 1218 (1928).

ADAM HILGER Ltd., London, gibt in ihren "Bulletins" laufend Aufstellungen über erschienene Arbeiten auf spektralanalytischem Gebiet (Nr. 1 1929, Nr. 2 1930, Nr. 3 1931, Nr. 4 1932). Außerdem sind in den im März 1934 erschienenen "Publications concerning Spectrum Analysis" eine große Anzahl spektralanalytischer Arbeiten angeführt, die in englischen Zeitschriften erschienen und normalerweise unzugänglich sind, aber von genannter Firma auf Verlangen zugesandt werden.

Erklärung der Tafelfiguren.

Fig. 1 a.

Nachweis von Blei, Kalzium, Kupfer, Eisen, Gallium, Chrom, Titan, Mangan, Silizium in Aluminium und Legierungen. Aufgenommen mit dem Quarzspektrographen „Qu 18" von Zeiß.

Fig. 1 b.

Nachweis von Cr in Fe. Vergrößerung nach einer Aufnahme mit dem Quarzspektrographen „Qu 18" von Zeiß.

Fig. 1 c.

Spektrum einer Blei-Zinnlegierung, deren Hauptbestandteile durch gleichzeitige Aufnahme ihrer Spektren identifiziert wurden. Die übrigbleibenden Linien ergeben durch Ausmessen das Vorhandensein von Antimon und Wismut. Aufgenommen mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiß.

Fig. 2.

Goldspektrum, aufgenommen nach DE GRAMONT mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiß.

Fig. 3.

Kupferspektrum, aufgenommen nach DE GRAMONT mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiß.

Fig. 4.

Strontiumspektrum, aufgenommen mit dem kleinen Spektrographen für das sichtbare Gebiet von Zeiß.

Fig. 5.

Bariumspektrum, aufgenommen mit dem kleinen Spektrographen für das sichtbare Gebiet von Zeiß.

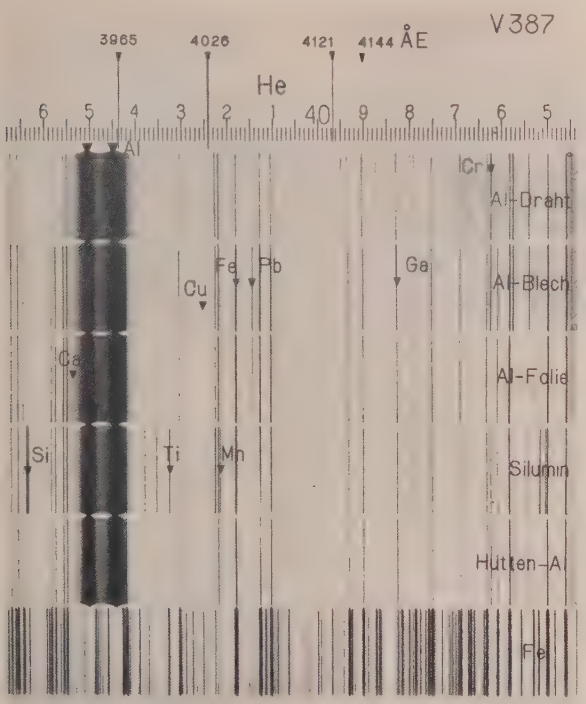

V387
3965
4026
4121
4144 ÅE
He
6 5 4 3 2 1 40 9 8 7 6 5
Al
Cr
Al-Draht
Cu
Fe
Pb
Ga
Al-Blech
Ca
Al-Folie
Si
Ti
Mn
Silumin
Hütten-Al
Fe

Fig. 1a.

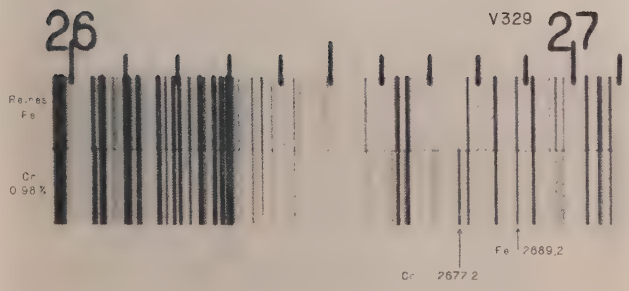

26
V329
27
Cr
2677.2
Fe
2689.2

Fig. 1b.

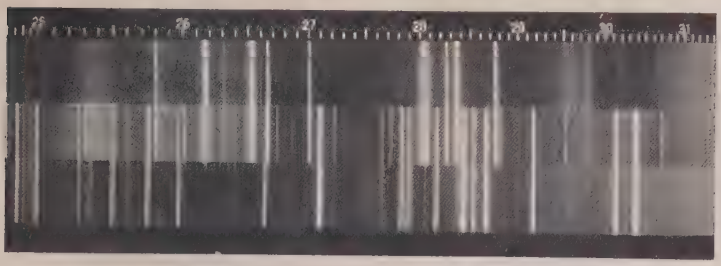
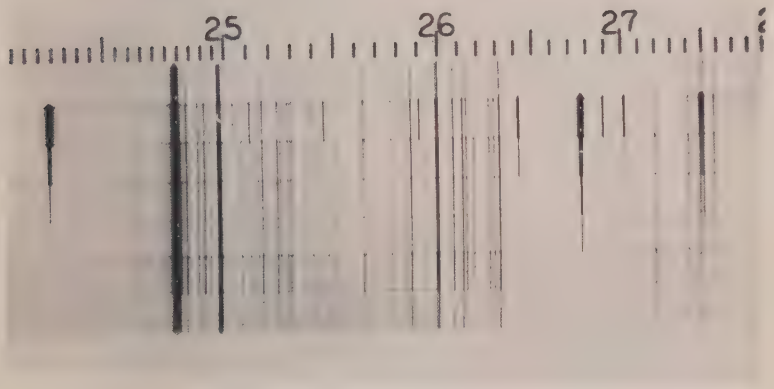
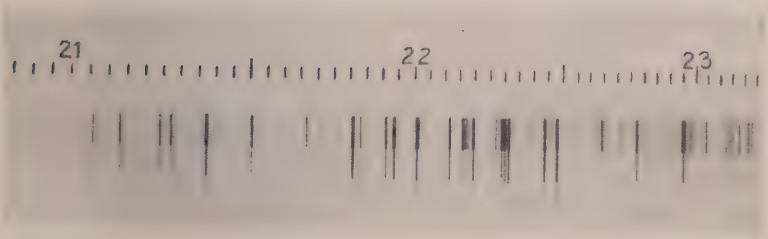


Fig. 1 c.



Au

Fig. 2.



Cu

Fig. 3.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

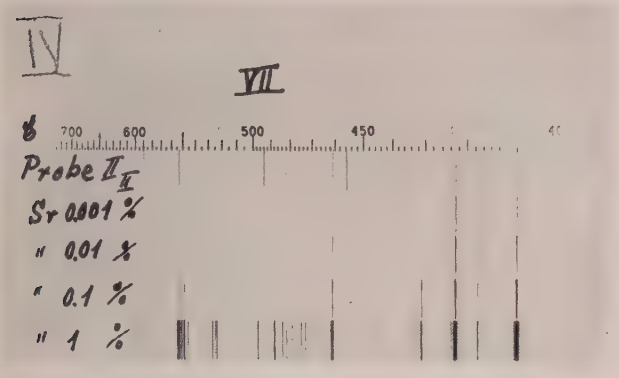


Fig. 4.

Fig. 5.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

Bücherschau.

Das schwere Wasser. Von Prof. Dr. Hermann Mark. Mit 6 Textabbildungen. Deuticke, Leipzig und Wien 1934. III und 32 Seiten. Preis brosch. RM 1.20.

Seit den ersten Nachrichten über die Entdeckung des schweren Wasserstoffes resp. Wassers durch Urey, Brickwedde und Murphi besteht bei dem Laienpublikum und bei der Fachwelt im weitesten Sinne reges Interesse für diesen Gegenstand. Für das Erscheinen der vorliegenden, allgemein verständlichen und, wie vorweggenommen sei, wohlgelungenen Monographie werden deshalb Autor und Verlag den Dank eines sehr großen Leserkreises ernten. Das Heft beschreibt auf knapp 27 Seiten, nach einer kurzen Einleitung über Begriff und Aufbau der chemischen Elemente und die Methoden zur Erkennung der Isotopen die Entdeckungsgeschichte, die Herstellung und Eigenschaften von schwerem Wasser und Wasserstoff und die Bedeutung der neuen Entdeckung für die Wissenschaft. Die Darstellung ist überall, obgleich knapp, doch sehr klar und berücksichtigt die bis zur Fertigstellung des Heftes erschienene Literatur sorgfältig. Der Umstand, daß manche Abschnitte an Vollständigkeit fast täglich ein wenig verlieren, woraus übrigens dem Autor kein Vorwurf gemacht werden kann, beeinträchtigt den Wert der Monographie für den Fernerstehenden, der dem Gegenstand Interesse entgegenbringt so wenig, daß es ihm noch immer aufs wärmste empfohlen werden kann; dem wissenschaftlich am Gegenstand in irgend einer Hinsicht unmittelbar Interessierten wird der ausgezeichnete Überblick über das Gesamtgebiet, den die Monographie bietet, willkommen sein. Ein Teil der in dem 113 Hinweise umfassenden Literaturverzeichnis angeführten Arbeiten ist übrigens von direktem Interesse für den Mikrochemiker, weil die chemischen Arbeiten mit schwerem Wasser naturgemäß mit kleinen Mengen ausgeführt werden müssen; umgekehrt zwingt die Beschäftigung mit Problemen des schweren Wassers viele bisher an der Mikrochemie weniger Interessierte zum Studium und zur Anwendung mikrochemischer Methoden. Ph. Gross.

Elektrochemie. Ein Lehr- und Hilfsbuch für Studierende, Techniker und Fabrikanten von Dr. Ing. Viktor Gaertner, Professor für technische Chemie und Elektrochemie an der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie, Wien. Deutscher Verlag für Jugend und Volk, Wien und Leipzig 1934. VIII und 408 Seiten. 206 Abbildungen. Preis Ganzleinen RM 20.—.

Das Buch ist in erster Linie als Einführung für jene geschrieben, die sich mit elektrochemischen Vorgängen im Betrieb oder im Laboratorium praktisch zu befassen haben. Es ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten, allgemeinen

Teil werden die Grundsätze dargelegt. Die theoretische Elektrochemie wird, der im Vorwort ausgesprochenen Absicht entsprechend, nur soweit behandelt, als es zum Verständnis der Anwendungen notwendig ist. Die Darstellung verzichtet hier also bewußt auf tiefere und eingehende theoretische Begründung, ist aber fast überall klar, eindeutig und widerspruchslos, allerdings, vielleicht absichtlich, ein wenig „unmodern". So scheint der Autor der neuen Elektrolyttheorie, deren Leistungen gelegentlich der Darstellung der Anomalien der starken Elektrolyte zwar gewürdigt werden, doch noch ein wenig mißtrauisch gegenüberzustehen. Die Prinzipien der wichtigsten Meßmethoden der Elektrochemie werden an Hand von Schaltungs- und schematischen Skizzen eingehend genug besprochen. Der Leitfähigkeitstitration sind drei, der potentiometrischen Titration sechs, der elektroanalytischen Metallabscheidung vier Seiten gewidmet.

Das Hauptgewicht ist auf die Beschreibung der im zweiten Teil behandelten elektrochemischen Prozesse und Vorrichtungen gelegt, die in der Industrie und im Gewerbe Anwendung finden. Hier werden Primär- und Sekundärelemente (15 Seiten) behandelt, die Verfahren der Galvanotechnik (14 S.), die elektrometallurgischen Verfahren (59 S.), die Elektrolyse von Wasser und Chloralkali (69 S.), die elektrolytischen Oxydationsprozesse (10 S.) und die technischen Anwendungen der Elektroosmose (8 S.) besprochen. Außerdem enthält dieser Teil Abschnitte, in denen die wichtigsten elektrothermischen Prozesse (57 S.), die Technik der Stickstoffverbrennung im elektrischen Bogen und die Ozonherstellung (die beiden letzten in einem Kapitel: Die Entladungen in Gasen (29 S.) vereinigt) abgehandelt werden. Die Darstellung ist hier überall anschaulich und von vielen Figuren unterstützt. Sie führt den Studierenden fast mühelos in das Gesamtgebiet ein und wird auch dem Praktiker zur ersten Orientierung auf einem ihm fernerliegenden Teilgebiet willkommen sein. Leider fehlen Hinweise auf weitere, ausführlichere Literatur (Monographien, Berichte und zusammenfassende Darstellungen in technischen Zeitschriften, Patente), die das Weiterstudium sehr erleichtern würden, fast völlig; sie werden sich bei einer Neuauflage, die wir dem GAERTNER'schen Buche bald wünschen, unschwer einfügen lassen. PH. GROSS.

Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau. Von ALBRECHT SCHMIDT. Verlag Walter de Gruyter & Co. 1934. Preis brosch. RM 10.—, geb. RM 12.—.

Das vorliegende Buch zählt zweifellos zu den Werken, die bei näherer Bekanntschaft immer von neuem gewinnen. Zunächst könnte man Bedenken hegen, ob es für einen Einzelnen möglich ist, das gestellte hohe Ziel zu erreichen. Beim Studium der äußerst interessanten, anregend geschriebenen Ausführungen des auf den verschiedensten Gebieten der chemischen Technologie bewanderten und auch vielfach selbst erfolgreich tätig gewesenen Verfassers, dem es auch möglich war für einzelne ihm ferner gelegene Gebiete sich die Unterstützung der betreffenden Fachkreise zu sichern, überzeugt man sich jedoch, daß die gestellte bedeutsame Aufgabe vollständig gelöst wurde. Der Verf. gibt zunächst nach Ausführungen über die Bedeutung der technischen

Chemie im menschlichen Leben, in der Weltwirtschaft und in der Weltgeschichte einen interessanten und lehrreichen, kurzen historischen Überblick über den Werdegang der Chemie aus Empirie zur Wissenschaft und Technik und gleichzeitig über die Entstehung und Entwicklung der chemischen Industrie bis in die allerletzte Zeit. Weiterhin bespricht der Verf. ausführlich die in Deutschland zuerst gegründeten chemischen Industrien, beziehungsweise diejenigen, die den ersten allgemeinen chemisch-industriellen Aufschwung in Deutschland verursachten. Anschließend werden dann die Leistungen und Aufgaben sämtlicher anderer chemischer Industrien im weitesten Sinne mehr oder weniger ausführlich behandelt. In allen diesen Kapiteln versteht es der Verfasser, reichliches Material in interessanter Anordnung zu bringen und aus dem weitumfassenden Schatze seiner persönlichen Kenntnisse und Erfahrungen zu schöpfen. Seine Darlegungen, selbst diejenigen des trockenen Tatsachenmaterials sind in einer so anregenden, durch persönliche Auffassung gekennzeichneten Form abgefaßt, daß sie die Aufgabe, in der heranwachsenden chemischen Generation das Interesse und Verständnis für die Bedeutung der chemisch-technischen Wissenschaft zu erwecken, in vollstem Maße erfüllen. Nicht nur der Nachwuchs, sondern auch die über reife Erfahrungen und Kenntnisse verfügenden im Berufe tätigen Chemiker werden, besonders in den ausführlich behandelten, nicht selten aber auch in den mehr kursorisch vorgeführten Kapiteln reichliches neues Material finden, besonders auch statistischer Natur und dadurch auch mannigfache interessante Anregungen erhalten. Das letzte, aber sicherlich nicht uninteressanteste oder unwichtigste Kapitel beschäftigt sich mit der Frage des chemisch-technischen Erfindens und der Erlernbarkeit desselben. Hiebei hat der Verf., der sich selbst bereits in jungen Jahren als erfolgreicher Erfinder betätigen konnte, besonders günstige Gelegenheit aus dem Schatze seiner Erfahrungen schöpfend, interessante, von anregenden subjektiven Anschauungen erfüllte Darlegungen zu bieten, deren Studium jedermann, besonders aber der chemischen Jugend viel Wertvolles und Neues bieten wird. Wichtig und maßgebend bei der Beurteilung des vorliegenden Werkes ist es, daß der Verf. während seiner langjährigen, z. T. führenden Tätigkeit in der Industrie nicht nur vielseitige Kenntnisse und Erfahrungen erworben hat, sondern sich gleichzeitig auch einen weiten Gesichtskreis zu bewahren wußte. Dies, sowie seine universelle Bildung und seine mannigfachen Interessen verleihen dem Werke einen eigenen Reiz. Besonders wertvoll und des Hervorhebens würdig erscheint auch der bei Besprechung des Erfindungswesens auftretende Optimismus, der, auf den Nachwuchs übergreifend, dessen Arbeitslust und -freude zweifellos beleben wird, ohne jedoch die stets notwendige Selbstkritik herabzusetzen. Jedem, der vorliegendes Werk in die Hand nimmt, wird es zweifellos Freude und Befriedigung gewähren.

J. Pollak.

Varia.

Rudolf Wegscheider †.

Am 18. Januar 1935 ist in Wien Hofrat Prof. Dr. Rudolf Wegscheider nach schwerem Leiden im 76. Lebensjahre gestorben. Er war einer der ersten Vertreter der physikalischen Chemie und einer der letzten, deren Arbeitsgebiet fast die ganze Chemie und alle angrenzenden Fächer betraf, so daß es unmöglich ist, die Wirksamkeit dieses seltenen, umfassenden und dabei kritischen Geistes in Kürze voll zu umschreiben. Wegscheiders Untersuchungen über die Reaktionskinetik homogener Systeme, seine Arbeiten über die Beeinflussung der Stärke schwacher und mittelstarker organischer Elektrolyte durch Substitution, seine tiefschürfende Analyse der Begriffe, die der Phasenregel zugrunde liegen, sind bleibende Denkmäler Wegscheiders in der chemischen Wissenschaft. Überblickt man noch staunend die zahlreichen Beiträge dieses Gelehrten zur anorganischen, organischen und technischen Chemie und gedenkt man seiner vieljährigen Tätigkeit als akademischer Lehrer, als Mitglied der Akademie der Wissenschaften, als Präsident des Vereins österreichischer Chemiker, so versteht man, daß kein in seiner Heimat Österreich wirkender Chemiker sich dem Einfluß Wegscheiders entziehen konnte, der weit über die Grenzen unseres Landes hinaus berechtigtes Ansehen und aufrichtige Verehrung genoß. Zum äußeren Zeichen ihres Dankes stifteten daher Wegscheiders Fachkollegen,

Freunde und Schüler anläßlich seines 70. Geburtstages einen Fonds, aus dessen Erträgnis die Akademie der Wissenschaften in Wien alljährlich einen nach WEGSCHEIDER benannten Preis verleiht.

Die aufrichtige Trauer und den tiefen Schmerz, den an seiner Bahre alle empfinden, die im engeren oder weiteren Sinne seine Schüler waren oder ihm als Freunde und Kollegen nahestanden, kann man ermessen, wenn man den Menschen WEGSCHEIDER kannte, der ein Vorbild war an unbeirrbarer Objektivität, unermüdlicher Gründlichkeit und ehrlicher Bescheidenheit. Als Lehrer, Prüfer und als Vorstand eines großen Institutes kannte WEGSCHEIDER keine andere Leidenschaft als die für strenge Rechtlichkeit und ungeschminkte Wahrheit und war doch voll tiefer menschlicher Güte.

Dr. W. Halden hat sich an der medizinischen Fakultät der Universität Graz als Privatdozent für das Fach der angewandten medizinischen Chemie habilitiert.

Prof. H. C. Urey, Ordinarius für Chemie an der Columbia-Universität, New York, erhielt von der Schwedischen Akademie der Wissenschaften den Nobelpreis für Chemie für 1934 für seine Entdeckung des „schweren Wasserstoffes". Von dem von 1933 aufbewahrten Chemiepreis werden ein Drittel zum Hauptfonds und zwei Drittel zum Besonderen Fonds abgesetzt. Der Physikpreis für 1934 wird für das nächste Jahr zurückbehalten.

Prof. Dr. Wolfgang Pauli, Vorstand des Institutes für Kolloidchemie an der Universität in Wien, wurde vom Bundespräsidenten taxfrei das Offizierskreuz des österreichischen Verdienstordens verliehen.

Prof. Dr. Hermann Mark, Vorstand des I. Chemischen Universitäts-Laboratoriums in Wien, wurde vom Niederösterreichischen Gewerbeverein in Wien die WILHELM-EXNER-Medaille verliehen.

Prof. Dr. Ludwig Winkler, Direktor des Ersten Chemischen Institutes der Budapester Universität, tritt in den dauernden Ruhestand.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.
Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.
Privatdozent D. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.
Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.
Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.
Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikroskopischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.

Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist der Verlag nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

Dieser Lieferung liegt ein Prospekt der Akademischen Verlagsgesellschaft, Leipzig, über das bereits in zweiter Auflage erschienene Werk: **Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen** von F. FEIGL, bei.